الفصل الاول

أهم العلاقات أو المعادلات الرئيسية

* وحدة درجة الحرارة المستخدمة في الثرموداينمك هي الكلفن (K).

$T\ (k) = t\ (c)\ ° + 273$

$q = C .\ \Delta T$

$q = \varsigma \times m \times \Delta T$

q = كمية الحرارة

m = (g) الكتلة

ς = الحرارة النوعية

ΔT = التغير في درجة الحرارة

ملاحظة : J ← نضرب في 1000 (×) ← KJ ... KJ ← نقسم على 1000 (÷) ← J

نضرب في 1000

×

KJ 1000 J : ملاحظة

÷

نقسم على 1000

لحساب ΔH_r^o من خلال معرفة ΔH_f^o لمركبات النواتج والمتفاعلات في المعادلة الكيميائية نستخدم العلاقة الآتية :

مولات المواد الناتجة

$$\Delta H_r^o = \Sigma\, n\, \Delta H_f^o\ (products) - \Sigma\, n\, \Delta H_f^o\ (Reactants)$$

حرارة التفاعل القياسية ، مجموع ، النواتج ، المتفاعلات

$$\Delta S_r^o = \Sigma\, nS^o\ (products) - \Sigma\, nS^o\ (Reactants)$$

التغير في الانتروبي

$$\Delta G_r^o = \Sigma\, n\Delta G^o_f\ (products) - \Sigma\, n\Delta G^o_f\ (Reactants)$$

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

طاقة كبس الحرة ، درجة الحرارة بالكلفن

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m}$$

انتروبي الانصهار ، انثالبي الانصهار ، درجة الحرارة بالكلفن

أما عندما تحدث عملية تبخر عند درجة الغليان فتكتب المعادلة بالشكل الآتي :

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

$$85\ J/K.mol = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$ ← علاقة تروتن

وقد لاحظ العالم تروتن أن قيمة ΔS_{vap} لأغلب السوائل تساوي 85 J/K.mol بسبب تشابه تركيب هذه السوائل وحركة الجزيئات فيها وتشابه تركيب أبخرتها وحركة الجزيئات فيها.

ويستخدم عندما لايعطي أو يطلب ΔS

س14 (أسئلة الفصل): 4.5g من حبيبات ذهب امتصت 276 J من الحرارة عند تسخينها فإذا علمت أن الحرارة الابتدائية كانت 25 c° أحسب درجة الحرارة النهائية التي سخنت إليها، إذا علمت أن الحرارة النوعية للذهب 0.13 J/g.c°.

$q = S \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad 276 = 0.13 \times 4.5 \times \Delta T$

$\Delta T = \frac{276}{0.13 \times 4.5} = \frac{276}{0.585} \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 471.7$

$\Delta T = Tf - Ti \quad \Rightarrow \quad 471.7 = Tf - 25$

$Tf = 471.7 + 25 \quad \Rightarrow \quad Tf = 496.7\ c°$

س16 (أسئلة الفصل) عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي 2.4KJ/c° فإن درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار 0.12c°، أحسب التغير في الانثالبي لهذا التفاعل وبوحده الجول

$\Delta H = q_p = C.\ \Delta T$

$\Delta H = 2.4 \times 0.12$

$\Delta H = 0.288\ KJ$

$\Delta H = -0.288\ KJ$ (لان التفاعل باعث للحراره)

$\Delta H = -0.288 \times 1000$

$\Delta H = -288\ J$

٢د٢٠١٣

١٧ (أسئلة الفصل) إذا تم حرق عينة كتلتها 1.5g من حامض الخليك CH_3COOH (الكتلة المولية = 60g/mol) بوجود كمية وافية من الأوكسجين وكان المسعر يحتوي على 750g من الماء (الحرارة النوعية للماء 4.2 J/g.C°) فإذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24C° إلى 28C°، أحسب كمية الحرارة التي يمكن أن تنبعث نتيجة أحتراق مول واحد من الحامض على فرض أن السعة الحرارية للمسعر مهملة.

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 28 - 24 \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 4c°$

$q = S \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad q = 4.2 \times 750 \times 4 \quad \Rightarrow \quad q = 12600\ J$

∵ الحرارة منبعثة لذلك يجب أن تكون سالبة أي ($q = -12600J$).

∵ المطلوب حساب الحرارة المنبعثة من أحتراق مول واحد من الحامض لذلك يجب إيجاد عدد مولات الحامض والتي تكافئ 1.5g منه.

$n = \frac{m}{M} = \frac{1.5}{60} = 0.025\ mol$

نقسم الحرارة المنبعثة على عدد مولات الحامض المستخرجة فينتج الحرارة المنبعثة من أحتراق مول واحد.

$q = \frac{-12600}{0.025} = -504000\ J/mol$

∵ الحرارة تم قياسها في المسعر المفتوح تحت تأثير الضغط الجوي أي بثبوت الضغط لذلك فإن $q_p = \Delta H = -504000\ J/mol$.

$\therefore \Delta H = \frac{-504000}{1000} = -504\ KJ/mol$

س22 (أسئلة الفصل) / إذا أعطيت المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة 25c° وضغط 1atm

1) $\frac{1}{2} N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} \quad \Delta H^0_r = 33\ KJ$

2) $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \quad \Delta H^0_r = 11\ KJ$

أحسب ΔH^0_r للتفاعل الآتي :

$$2\ NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$$

الحل /

بعكس المعادلة الأولى وضربها × (2) وجمعها مع الثانية

$2NO_2 \longrightarrow N_2 + 2O_2 \quad \Delta H^0_r = -66\ KJ$

$N_2 + 2O_2 \longrightarrow N_2O_4 \quad \Delta H^0_r = +11\ KJ$

بالجمع

$2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_4 \quad \Delta H^0_r = -55\ KJ$

س23 (أسئلة الفصل): إذا كانت لديك المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة 25c° وضغط 1 atm

1) $FeO_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H^0_r = 25\ KJ$

2) $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} \quad \Delta H^0_r = -318\ KJ$

3) $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H^0_r = -242\ KJ$

أحسب ΔH^0_r للتفاعل الآتي :

$$3Fe_{(s)} + 4\ H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4\ H_{2(g)}$$

الحل /

بعكس المعادلة الأولى وضربها × 3

$3Fe_{(s)} + 3\ H_2O_{(g)} \longrightarrow 3FeO_{(s)} + 3H_{2(g)} \quad \Delta H^0_r = -75\ KJ$

نعكس المعادلة الثالثة لكي نجعل مولات الماء في المتفاعلات عند الجمع (4) مول

$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta H^0_r = 242\ KJ$

نكتب المعادلة الثانية كما هي

$3FeO_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} \quad \Delta H^0_r = -318\ KJ$

$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_2 \quad \Delta H^0_r = -151\ KJ$

س 24 أسئلة الفصل اذا كان لديك المعادلات التالية عند 25 ° C وضغط 1 atm

$SCl_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2 \quad \Delta H^0_r = 10\ KJ$

$PCl_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PCl_3O \quad \Delta H^0_r = -325\ KJ$

$P_{(S)} + \frac{3}{2}Cl_2 \longrightarrow PCl_3 \quad \Delta H^0_r = -307\ KJ$

أحسب ΔH^0_r للتفاعل الأتي :

$2P_{(S)} + 2SO_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2SCl_2O + 2PCl_3O \quad \Delta H^0_r = ?$

الحل:

تضرب المعادلة الثالثة في 2

$2P_{(S)} + 3Cl_2 \longrightarrow 2PCl_3 \quad \Delta H^0_r = -614\ KJ$

تضرب المعادلة الثانية في 2

$2PCl_3 + O_2 \longrightarrow 2PCl_3O \quad \Delta H^0_r = -650\ KJ$

<u>تقلب المعادلة الأولى وتضرب 2</u>

$2SO_2 + 2Cl_2 \longrightarrow 2SCl_2O + O_2 \quad \Delta H^0_r = -20\ KJ$

<u>بالجمع</u>

$2P_{(S)} + 2SO_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2SCl_2O + 2PCl_3O \quad \Delta H^0_r = -1284\ KJ$

<u>ت 1 - 8 (واجب)//</u> أحسب انثالبي التكوين القياسية للاستيلين $C_2H_{2(g)}$ من عناصره الأساسية

$2C_{(gra)} + H_2 \longrightarrow C_2H_2 \qquad \Delta H^0_f\,(C_2H_2) = ?$

إذا أعطيت المعادلات الحرارية الآتية

1) $C_{(gra)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^0_r = -394\ KJ/mol$

2) $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_r = -286\ KJ/mol$

3) $2C_2H_2 + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O \qquad \Delta H^0_r = -2599\ KJ/mol$

ج/ 225.5 KJ/mol

<u>س1 – 35 /</u> إذا علمت أن انثالبي احتراق كل من غاز CO و H_2 و CH_3OH بوحدات KJ/mol هي على التوالي (-284، -286، -727). أحسب ΔH^0_r باستخدام قانون هيس للتفاعل الآتي

$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$

<u>الحـل /</u>

نكتب معادلات الاحتراق للمواد المعطاة في السؤال

1) $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_c = -286\ KJ/mol$

2) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^0_c = -284\ KJ/mol$

3) $CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\Delta H^0_c = -727$ KJ/mol

لايجاد ΔH^0_r تقارن معادلة التفاعل مع معادلات الاحتراق

* نكتب المعادلة الثانية كما هي

$CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$ $\Delta H_c = -284$ KJ/mol

* نضرب المعادلة الأولى × 2

$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ $\Delta H^0_c = -572$ K

* نعكس المعادلة الثالثة

$CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH + \frac{3}{2} O_2$ $\Delta H^0_r = +727$ KJ

بالجمع

$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ $\Delta H^0_r = -129$ KJ

س 1 – 19 (أسئلة الفصل) / في مسعر حراري وضع 2.6g من الاستيلين C_2H_2 الكتلة المولية له تساوي (26 g/mol) فوجد أن كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي 130 KJ.
أحسب انثالبية التكوين القياسية للاستيلين إذا علمت $\Delta H^0_f(H_2O) = -286$ KJ/mol
و $\Delta H^0_f(CO_2) = -393.5$ KJ/mol

الحل /

نجد عدد مولات الاستيلين المحترقة

$n = \frac{m}{M} = \frac{2.6}{26} = 0.1$ mole

لاحتراق مول واحد $\Delta H = \frac{\Delta H \text{ لاحتراق المولات في المسعر}}{\text{عدد المولات المحترقة}}$

$\Delta Hc(C_2H_2) = \frac{-130}{0.1} = -1300$ KJ/mol

C_2H_2	$+\frac{5}{2} O_2$	$\longrightarrow$	$2CO_2$	$+ H_2O$
y	0		2× -393.5	-286
			-787	

$\Delta Hc = \Sigma n\Delta H^0_f(p) - \Sigma n\Delta H^0_f(R)$
$-1300 = [-787 - 286] - y$
$y = -1073 + 1300$
$y = +227$ KJ/mol $\Delta H^0_f(C_2H_2)$

س / جد قيمة ΔG_r^o للتفاعل الآتي عند (25c° وضغط 1 atm) وبين هل يحدث التفاعل تلقائياً أم لا.

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$

إذا علمت أن ΔG_f^o لـ (NO) = 87KJ/mol ولـ NO_2 = 52KJ/mol.

الحل /

$\Delta G_r^o = \Sigma\, n\Delta G^o_f\,(products) - \Sigma\, n\Delta^o_f\,(Reactants)$

$= [(2 \times 52)] - [(2 \times 87) + 0]$

$= 104 – 174$

$\Delta G_r^o = -70$ KJ

بما أن قيمة ΔG_r^o سالبة

∴ التفاعل تلقائي

س1 – 15 أسئلة الفصل / جد قيمة ΔG^0_r للتفاعل $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_2$ الذي يجري بالظروف القياسية إذا أعطيت المعلومات الآتية :

$\Delta H^0_f\,(CO_2) = -393.5$ KJ/mol و $\Delta H^0_f\,(CO) = -110.5$ KJ/mol

$S^0(CO_2) = 214$ J/ K mol و $S^0(CO) = 198$ J/ K mol و $S^0(O_2) = 205$ J/ K mol

الحل /

نجد ΔH^0_f وكما يلي :

$2CO$	+	O_2	$\longrightarrow$	$2CO_2$
(2 × -110.5)		0		(2 ×-393.5)
-221		0		-787

$\Delta H^0_r = \Sigma\, n\Delta H^0_f\,(p) - \Sigma\, n\Delta H^0_f\,(R)$

$= -787 + 221$

$\Delta H^0_r = - 566$ KJ

نجد = ΔS^0_r وكما يلي :

$2CO$	+	O_2	$\longrightarrow$	$2CO_2$
(2×198)		205		(2 ×214)
396				428

$\Delta S^0_r = \Sigma\, nS^0\,(p) - \Sigma\, nS^0\,(R)$

$\Delta S^0_r = 428 – (205 + 396)$

$= 428 – 601$

$= -173$ J/K.mol بالقسمة على 1000 للتحويل الى KJ

$\Delta S^0_r = - 0.173$ KJ /K.mol

نجد ΔG^0_r وكما يلي :

$\Delta G^0_r = \Delta H^0_r – T\,\Delta S^0_r$

$= -566 – (298 \times - 0.173)$

$= -566 + 51.554$

$= -514.446$ KJ

س1 - 24 أسئلة الفصل/ تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الآتية :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

قيمة ΔS^0_r للتفاعل (160 J/K.mol) فإذا علمت أن ΔH^0_f لكل من CO_2 وCaO و$CaCO_3$ هي على التوالي بوحدات KJ/mol 393.5- و635- و1207- جد :

١) ΔH^0_r للتفاعل ثم أرسم مخطط للطاقة.

٢) ΔG^0_r للتفاعل.

٣) درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي.

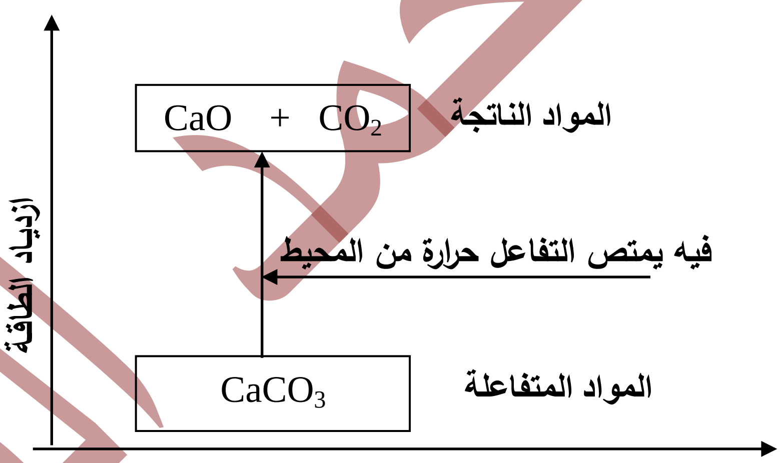
الحـل /

1) $\Delta H^0_r = \Sigma\, n\Delta H^0_f\,(p) - \Sigma\, n\Delta H^0_f\,(R)$

$= [-393.5 - 635] - [-1207]$

$= -1028.5 + 1207$

$\Delta H^0_r = + 178.5$ KJ



$\Delta H^0 = + 178.5$ KJ/mol   تفاعل ماص للحرارة

2) $\Delta G^0_r = \Delta H^0_r - T\,\Delta S^0_r$

$= + 178.5 - (298 \times \frac{160}{1000})$

$= +178.5 - 47.68$

$\Delta G^0_r = 130.82$ KJ

٣) ∵ التفاعل ماص للحرارة $\Delta H = +$ و $\Delta S = +$ عشوائية كبيرة

لذلك لكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن تكون قيمة :

$\Delta H < T\,\Delta S$

$178.5 < T \times 0.16$

$\frac{178.5}{0.16} < T$

$1115.6 < T$

يكون التفاعل تلقائي يجب أن تكون درجة الحرارة أكبر من 1115.6K

س36(أسئلة الفصل) / جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات التالية تلقائية إذا علمت قيم ΔH و ΔS لها.

التفاعل A :

$\Delta H = +126$ KJ/mol , $\Delta S = +48$ J/K. mol

التفاعل B :

$\Delta H = -12$ KJ/mol , $\Delta S = -105$ J/K. mol

الحل /

التفاعل A : ∵ ΔH و ΔS موجبة ولكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن تكون :

$\Delta H < T\Delta S$

$\therefore \frac{\Delta H}{\Delta S} < T$

$\frac{126}{\frac{48}{1000}} < T \Leftarrow \frac{126}{0.048} < T$

$\therefore T > 2625$

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

$\Delta G = (+) - (+)$ → $(-)$

$\Delta G = (-)$

$\Delta H < T\Delta S$

∴ سيكون التفاعل تلقائي عند درجة حرارة أكبر من 2625 K

التفاعل B : ∵ إشارتي ΔH و ΔS سالبة ولكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن تكون :

$T\,\Delta S < \Delta H \Rightarrow T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$T < \frac{-12}{\frac{-105}{1000}} \Rightarrow T < \frac{-12}{-0.105}$

$\therefore T < 114.285K$

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

$\Delta G = (-) - (-)$ → $(+)$

$\Delta G = (-)$

$T\Delta S < \Delta H$

∴ لكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن تكون درجة الحرارة اقل من 114.3K.

س 37 (**أسئلة الفصل**) / من قيم ΔH و ΔS تنبأ بأي التفاعلين التاليين سيكون التفاعل تلقائياً عند درجة $25c°$ وضغط 1 atm .

التفاعل A : $\Delta H = 11$ KJ/mol و $\Delta S = 30$ J/K.mol

التفاعل B : $\Delta H = 2$ KJ/mol و $\Delta S = 113$ J/K.mol ⟵ (٢٠١٤ د١)

إذا لم يكن أي من التفاعلين تلقائياً عند درجة حرارة $25c°$ وضغط 1 atm .

فبأي درجة حرارة قد يكونا تلقائيين ؟

الحل /

التفاعل A :

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$\Delta G^0 = 11 - 298 \times \frac{30}{1000} \rightarrow \Delta G^0 = 11 - 8.94$

$\therefore \Delta G^0 = 2.06$ KJ ∴ التفاعل غير تلقائي.

التفاعل B :

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$= 2 - 298 \times \frac{113}{1000}$

$= -31.674$ KJ

∴ التفاعل تلقائي لأن إشارة قيمة ΔG^0 سالبة.

التفاعل الأول غير تلقائي (تفاعل A) ولكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن تكون :

$T\Delta S > \Delta H \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$T > \frac{11}{0.03} \Rightarrow T > 366.666$ K

ماهي علاقة تروتن وماهي أستخداماتها

تستخدم علاقة أو معادلة تروتن لحساب انثالبي التبخر للسوائل من معرفة درجة حرارة الغليان والعلاقة هي : $85\ J/K.mol = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$

س / احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان C_6H_{14} عند الاتزان بوحدة KJ/mol إذا علمت أن درجة غليانه تساوي 69C°.

الحل / (٢٠١٣ خارج القطر ٢٠١٤ د٢)

$T = 69 + 273 = 342K$

$\Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{Tb} \Rightarrow 85 = \frac{\Delta H_{vap}}{342}$

$\Delta H_{vap} = 85 \times 342 \Rightarrow \Delta H_{vap} = 29070$ J/mol

$\therefore \Delta H_{vap} = \frac{29070}{1000} = 29.070$ KJ/mol

س / إذا علمت أن ΔH لانصهار الجليد = 6KJ فما قيمة ΔS؟

الجليد ينصهر عند 0 C° أو 273 K
الماء ينجمد عند 0 C° أو 273 K
الماء يغلي عند 100 C° أو 373 K

$T = 0 + 273 = 273$

$\Delta S = \frac{\Delta H(fus)}{T_m} \Rightarrow \Delta S = \frac{6}{273} = 0.021$ KJ/mol.K

النظام : عبارة عن جزء معين من الكون نهتم بدراسته يتكون من المادة أو المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية محدودة بحدود معينة قد تكون حقيقية أو تخيلية.

أنواع النظام : ((حسب علاقته بالمحيط))

النظام المفتوح (٢٠١٣ تمهيدي)	النظام المغلق (٢٠١٣ د١)	النظام المعزول (٢٠١٤ د٣ فراغ)
هو النظام الذي فيه حدود النظام تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط.	هو النظام الذي فيه حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام.	هو النظام الذي فيه حدود النظام لا تسمح بتبادل الطاقة والمادة مع المحيط أي أن النظام لا يتأثر أبداً بالمحيط.

السعة الحرارية : تمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم كتلته مقاسه بالغرام درجة سليليزية واحدة وحدة السعة الحرارة ($J/c°$).

دالة الحالة : هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام قبل التغير والحالة النهائية للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير.

الخواص الشاملة : هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي. **الخلاصة (خواص تعتمد على كمية المادة)**

الخواص المركزة : هي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية. **الخلاصة (خواص لا تعتمد على كمية المادة)**

انثالبي الاحتراق القياسية : Standard Enthalpy of combusti on

تمثل كمية الحرارة المتحرره لحرق مول واحد من أية مادة حرقاً تاماً مع كمية وافية من الأوكسجين عند 25c° (298K) و(ضغط 1atm).

طاقةكبس الحرة : Gibbs Free Energy

((هي الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس ΔH وΔS بثبوت درجة الحرارة والضغط، وأنها تمثل محصلة عاملي التغير في الانثالبية والتغير في الانتروبية وأنها تعتبر القوة المسيرة للعمليات في الطبيعة ومن ضمنها التفاعلات الكيميائية)).

طاقة كبس الحره للتكوين القياسية ΔG°_f : تمثل مقدار التغير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من أي مركب ومن تفاعل عناصره الأساسية بأثبت صورها عند (25C° وضغط 1 atm).

القانون الأول في علم الثرمودواينمك هو :

((الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكل إلى آخر)).

س٣٨ / علل ما يأتي في ضوء علاقة كبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

1- لا يتحلل الماء إلى عناصره الأولية بالظروف الاعتيادية.

الحل /

$$H_2O_{(L)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

٢٠١٣د١ و ٢٠١٤ د٣

أغلب عمليات التفكك ماصة للحرارة

$\Delta H = +$ عملية ماصة للحرارة

$\Delta S = +$ العشوائية كبيرة

$\Delta G = +$ لان التفاعل غير تلقائي

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G = (+) - (+)$

$\Delta G = (+) \quad (-)$

والعملية أو التفاعل غير تلقائي لأن : $T\Delta S < \Delta H$

٢- يذوب غاز ثنائي أوكسيد الكبريت في الماء تلقائياً ويبعث حرارة أثناء عملية ذوبانه.

الحل /

٢٠١٣ د٢ و ٢٠١٣ خارج القطر

$\Delta S = -$ بسبب انخفاض العشوائية

$\Delta H = -$ بسبب انبعاث حرارة

$\Delta G = -$ لان العملية تلقائية

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$= (-) - (-)$

$\Delta G = (-) \quad (+) \quad \Rightarrow \quad \Delta H > T\Delta S$ والتفاعل تلقائي.

٣- لا تتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية.

ج/ $\Delta H = +$ ماص للحرارة، $\Delta S = +$ زيادة في العشوائية

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = (+) - (+)$$

$$\Delta G = (+) \quad (-)$$

التفاعل لا تلقائي لأن $T\Delta S < \Delta H$.

٤- تفكك أوكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائماً عند درجات الحرارة العالية.

الحل / التفاعل ماص $(\Delta H = +)$ والعشوائية كبيرة $(+\Delta S)$

$$2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = (+) - (+) \quad (-)$$

$$\Delta G = (-)$$

فعند درجات الحرارة العالية ستكون دائماً $\Delta H < T\Delta S$ سالبة والتفاعل تلقائي.

علل يزداد الانتروبي بالتسخين ج/ لان التسخين يؤدي الى

١. زيادة الحركات الانتقالية للجزيئات
٢. زياده الحركة الدورانية والأهتزازية
٣. أزدياد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية وعليه فان التسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد الانتروبية

معرفة ΔH لوحدها لا تحدد تلقائية التفاعل.

ج/ أنها توضح فقط هل التفاعل باعث أو ماص للحرارة فإذا كانت قيمة ΔH موجبة فالتفاعل ماص للحرارة وإذا كانت قيمة ΔH سالبه فالتفاعل باعث للحرارة.

علم الثرموداينمك يفسر ظواهر عديدة منها :

١- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.

٢- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة أو أكثر تحت شروط معينة.

٣- حدوث بعض التفاعلات وأخرى لا تحدث أبداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.

٤- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها أو في الوسط المحيط بها.

الفصل الثاني

الاتزان الكيميائي

أهم علاقات الفصل

$$Keq = \frac{Kf}{Kb}$$

أما $K_p = K_c (RT)^{\Delta ng}$

أو $K_c = K_p (RT)^{-\Delta ng}$ ← اذا كانت Δng سالبة يفضل أستخدام

حيث : K_p ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية.

K_c ثابت التوازن بدلالة التراكيز المولارية.

R = 0.082 L.atm/k.mol ← **يحفظ لايعطى في السؤال**

T = درجة الحرارة المطلقة (مئوية + 273).

$$\Delta n_{(g)} = \Sigma n_g \text{ (products)} - \Sigma n_g \text{ (Reactants)}$$

$$A + B \rightleftharpoons D + C$$

العلاقة بين ΔG غير القياسية و°ΔG (الطاقة الحرة القياسية) للتفاعل أعلاه

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{[D][C]}{[A][B]}$$

أي أن : $| \Delta G = \Delta G° + RT \ln Q |$

وعند التوازن فإن : $Q = Kc$ أو K_p

و $\Delta G = 0$ وعند التعويض في المعادلة أعلاه فإن :

$$0 = \Delta G° + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G° = - RT \ln K_{eq}$$

حيث K_{eq} يمثل:

- K_W (ثابت تفكك الماء)
- K_c (ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية)
- K_p (ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية)
- K_a (ثابت تفكك الحامض الضعيف)
- K_b (ثابت تفكك القاعدة الضعيفة)
- K_{sp} (ثابت حاصل الذوبان)

<u>**ملاحظة: عند أستخدام هذا القانون**</u>

<u>**يجب ان تكون وحدة الطاقة الحرة J**</u>

| R = 8.314 J/K.mol (حفظ) |

مثال: التفاعل المتزن الأتي

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي Kf يساوي 0.11 وثابت سرعة التفاعل الخلفي Kb يساوي 0.05 أحسب ثابت الاتزان Keq للتفاعل

$$Keq = \frac{Kf}{Kb} \longrightarrow Keq = \frac{0.11}{0.05} = \mathbf{2.2}$$

2014 د1

ت 2-1/ (واجب) تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي K_b يساوي (0.02). أحسب ثابت سرعة التفاعل الأمامي K_f.

ج / 0.0848

تمرين (2-8) إذا كانت K_c تساوي 1.6 عند 1000c° للتفاعل الآتي :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

أحسب ضغط CO الجزئي في حالة الاتزان عندما يكون الضغط الجزئي في تلك الحالة لغاز CO_2 يساوي 0.1 atm.

الحل /

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$1.6 = K_p\,(0.082 \times 1273)^{-1}$$

$$1.6 = K_p\,(104.386)^{-1}$$

$$1.6 = \frac{K_p}{104.386} \Rightarrow K_p = 1.6 \times 104.386$$

$$K_p = 167.017$$

$$K_p = \frac{P^2CO}{P_{CO2}} \Rightarrow 167.017 = \frac{P^2CO}{0.1}$$

$$P^2CO = 16.7$$

$$\mathbf{Pco = 4.08\ atm}$$

*عندما يعطى في السؤال ضغوط جزئية والمطلوب K_c فاستخرج K_p ثم حوله إلى K_c بالعلاقة بينهما.

مثال 2-7 : افترض أن درجة الحرارة 227C° للتفاعل الغازي الآتي :

$$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

وفي وعاء مغلق حجمه لتر واحد وجد أن ضغط غاز SO_3 قبل تفككه يساوي 3 atm وعند بلوغ حالة الاتزان وجد أن الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي (4) atm أحسب K_c عند نفس درجة الحرارة.

	$2SO_3$	$\rightleftharpoons$	$2SO_2$ +	O_2
قبل التفاعل	3		0	0
التغير	- 2X		+ 2X	+ X
التوازن	3 – 2X		2X	X
	3 – 2 = 1		2	1

حسب قانون دالتون

الضغط الكلي $P_T = P_{o_2} + P_{so_2} + P_{so_3}$

$$4 = x + 2x + (3 - 2x)$$

$X = 1$

$$K_p = \frac{P^2_{SO2} \times P_{o2}}{P^2_{SO3}} \Rightarrow \frac{(2)^2(1)}{(1)^2} \Rightarrow K_p = 4$$

$\Delta n_{(g)} = 3 - 2 = 1$

$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n(g)} \Rightarrow K_c = 4\,(0.082 \times 500)^{-1}$

$K_c = 4 \times (41)^{-1} \Rightarrow K_c = \frac{4}{41} = 0.1$

تمرين 2–6 : في التفاعل الغازي الآتي $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

وضعت مولات مختلفة من H_2 وN_2 في إناء سعته لتر وعند وصول التفاعل حالة التوازن وجد أن ما استهلك من H_2 يساوي 0.3 mol وما تبقى من N_2 يساوي 0.2 mole ما عدد مولات كل من H_2 وN_2 قبل التفاعل، علماً أن K_c يساوي 200 ؟

الحل :

$3H_2$	+ N_2	$\rightleftharpoons$ $2NH_3$	
y	z	0	التراكيز الابتدائية
- 3x	- x	+2x	التغير في التراكيز
y - 3x	z - x	2x	الإتزان
⇓	⇓	⇓	
y – 0.3	**z – 0.1**	0.2	

3x ← المستهلك

z – x ⇓ المتبقى 0.2

* يمكن معرفة قيمة x من حلال معرفة التركيز المستهلك لـ H_2 حيث كل $0.3 = 3x$

$\therefore x = \frac{0.3}{3} = 0.1$

* لإيجاد عدد مولات N_2

$Z - 0.1 = 0.2$

$\therefore Z = 0.3 \text{ mol } N_2$

* نجد عدد موت H_2 باستخدام K_C

$K_c = \frac{[0.2]^2}{[y-0.3]^3[0.2]}$

$200 = \frac{[0.2]^2}{[y-0.3]^3[0.2]} \Rightarrow [y-0.3]^3 = \frac{0.2}{200}$

$[y-0.3]^3 = 0.001$ بالجذر التكعيبي

$y - 0.3 = 0.1 \Rightarrow y = 0.4 \text{ mol } H_2$

(18−2) أسئلة الفصل) للتفاعل المتزن : $A_{2(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد أنه عند وضع مول من A_2 في إناء التفاعل حجمه لتر واحد عند (STP) يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد أنه يتحلل 1% من A_2، ما قيمة K_c للتفاعل؟ وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع 0.01M من A_2 وعند ظروف التفاعل نفسها

الحل / النسبة المئوية للتحلل = $\frac{[\text{المتحلل}]}{[\text{الاصلي}]} \times 100\%$

	$A_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2A_{(g)}$
	1		0
عند الاتزان	1-x		2x
	1 - 0.01		0.02
	0.99		

$1\% = \frac{x}{1} \times 100\%$

$x = 0.01$

$K_c = \frac{(2\times10^{-2})^2}{0.99} = \frac{4\times10^{-4}}{0.99} = 4\times10^{-4} \cong 4\times10^{-4}$

	A_2	$\rightleftharpoons$	2A
عند التوازن	0.01		X

$K_c = \frac{[A]^2}{0.01} \Rightarrow 4\times10^{-4} = \frac{[A]^2}{0.01}$

بجذر الطرفين $[A]^2 = 4\times10^{-6} \Rightarrow [A] = 2\times10^{-3}\text{ M}$

(2–19 أسئلة الفصل) للتفاعل المتزن الآتي : $3A_{(g)} \rightleftharpoons aB_{(g)}$ وجد أن ثابت الاتزان K_c يساوي 147.6 وبدلالة K_p يساوي 6 بدرجة حرارة $27c^o$ جد قيمة a في المعادلة.

الحل / $3A \rightleftharpoons aB$

$$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n(g)} \Rightarrow 147.6 = 6\,(0.082 \times 300)^{-\Delta n}$$

$$147.6 = 6\,(24.6)^{-\Delta n} \Rightarrow (24.6)^{-\Delta n} = \frac{147.6}{6} = 24.6$$

$$\therefore (24.6)^{-\Delta n} = (24.6)^{1}$$

$$\Delta n = -1$$

$$a-3 = -1$$

عدد مولات a في المعادلة $a = 2$

2014 تمهيدي

(2–21 أسئلة الفصل) في التفاعل المتزن الغازي : $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$ وجد أنه ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل إلى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد أن ضغط Cl_2 يساوي 1 atm فإذا علمت أن K_p للتفاعل يساوي $\frac{1}{6}$ فما ضغطا غازي Cl_2 و PCl_3 في بداية التفاعل.

الحل /

	$Pcl_{3(g)}$	+	$Cl_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	Pcl_5
	2y		y		0
	-x		-x		+(x)
عند الاتزان	2y - x		y - x		x
	y+1		1		y - 1

$y - x = 1$

$y = 1 + x$

أو $x = y - 1$

$$K_p = \frac{P_{pcl5}}{P_{cl2} \times P_{pcl3}}$$

$$\frac{1}{6} = \frac{(y-1)}{1(y+1)} \Rightarrow y+1 = 6y - 6$$

$$5y = 7 \Rightarrow y = \frac{7}{5} = 1.4\ atm$$

$$\therefore Pcl_2 = 1.4\ atm$$

$$P_{pcl3} = 2y = 2 \times 1.4 = 2.8\ atm$$

(2–26 أسئلة الفصل) وضع 4g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2L عند درجة حرارة $27c^o$ وترك الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الآتية :

$$2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)}$$

فإذا كان K_p للتفاعل يساوي 1.21 ، أحسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بأن الكتلة المولية للغاز تساوي 20g/mole.

الحل/

$$M = \frac{m}{M \times V}$$

$$\therefore M = \frac{4}{20 \times 2}$$

$$= 0.1\ mol/L$$

نحوله إلى ضغط

$$P_{HF} = M \times R \times T$$

$$= 0.1 \times 0.082 \times 300$$

$$= 2.46\ atm$$

$2HF$	$\rightleftharpoons$	H_2	+	F_2
2.46		0		0
-2x		x		x
2.46 - 2x		x		x

$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{F_2}}{P_{HF}^2}$$

$$1.21 = \frac{x^2}{(2.46 - 2x)^2}$$

$$1.1 = \frac{x}{2.46 - 2x} \Rightarrow 2.706 - 2.2x = x$$

$$3.2\,x = 2.706 \Rightarrow x = \frac{2.706}{3.2} = 0.845 \cong 0.85$$

$$P_{HF} = 2.46 - 2x$$

$$= 2.46 - 2(0.85)$$

$$= 2.46 - 1.70$$

$$= 0.76\ atm$$

(2–27 أسئلة الفصل) إذا كانت درجة تفكك مول واحد N_2O_4 إلى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة $27c°$ وضغط 1 atm وفي إناء حجمه لتر واحد، أحسب قيمة K_p للتفاعل. (معلومة : درجة التفكك المئوية تساوي الجزء إلى الكل مضروباً في 100).

الحل /

بما أن الحجم لتر واحد

∴ عدد المولات = التركيز المولاري

$$\text{النسبة المئوية للتفكك} = \frac{\text{المتفكك}}{\text{الابتدائي}} \times 100\%$$

$$20\% = \frac{[x]}{[1]} \times 100\%$$

$$\therefore x = \frac{20}{100} = 0.2M$$

N_2O_4	$\rightleftharpoons$ $2NO_2$	
1	0	التراكيز الابتدائية
-x	+2x	التغير
1 - x	2x	عند الاتزان
1 - 0.2	(2 x 0.2)	
0.8	0.4	

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow K_c = \frac{(0.4)^2}{0.8} = \frac{0.16}{0.8}$$

$$\therefore K_c = 0.2$$

$K_c = K_p (RT)^{-\Delta ng}$

$0.2 = K_p (0.082 \times 300)^{-1}$

$0.2 = \frac{K_p}{24.6} \Rightarrow K_p = 0.2 \times 24.6$

$K_p = 4.92$

س / من قيم ثوابت الاتزان K_c لكل من التفاعلات التالية وضح حالة الاتزان لها.

1- $2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ $K_c = 1.1 \times 10^{-81}$

2- $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_2$ $K_c = 0.99$

3- $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons + 2HCl_{(g)}$ $K_c = 4.4 \times 10^{32}$

الحل /

١/ قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً لذلك فإن تراكيز النواتج قليلة جداً والمتفاعلات عند الاتزان كبيرة جداً لذلك يعتبر لا يحدث أو يكاد لا يحدث من الناحية العملية. (**أتجاه سير التفاعل عكسي**)

٢/ قيمة ثابت الاتزان مقاربة للواحد الصحيح لذلك فعند الاتزان تكون تراكيز النواتج والمتفاعلات متقاربة.(التفاعل في حالة اتزان)

٣/ قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً لذلك فإن تراكيز النواتج عند التوازن كبيرة جداً (والمتفاعلات ضئيلة جداً والتي بقيت دون تفاعل) لذا من الناحية العملية فإن هذا التفاعل يكاد أن يكون (**أتجاه سير التفاعل أمامي**)

ت 12-2 / وضع مول واحد من بروميد الهيدروجين في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الغازي إلى حالة الاتزان، فوجد أن المتكون من غاز البروم 0.2 mole حسب التفاعل الآتي :

$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$

فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لإناء آخر حجمه لتر الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات (2 mole) لكل منهما.

$2HBr_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2(g)}$	$+ Br_{2(g)}$
1	0	0
-2 X	+X	+ X
1- 2x	x	x
1- 0.4	0.2	0.2
0.6		

كل X = 0.2

$Kc = \frac{[H2]\,[Br2]}{[HBr]2} \longrightarrow Kc = \frac{[0.2]^2}{[0.6]^2} \longrightarrow Kc = \frac{1}{9}$

الأناء الأخر

H_2 +	Br_2	$\rightleftharpoons 2HBr$	$K_c = 9$
2	2	0	
- X	-X	+2 X	
2- x	2 - x	+ (2x)	

$$K_c = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]}$$

$9 = \frac{[2X]^2}{[2-X]^2} \Rightarrow$ بالجذر $\longrightarrow 3 = \frac{2X}{2-X}$

$6 - 3X = 2X \Rightarrow 6 = 5X \longrightarrow X = \frac{6}{5}$

$\therefore x = 1.2$ M

$[HBr] = 2x \Rightarrow [HBr] = 2\,(1.2)$

عند الاتزان

$[HBr] = 2.4$ M

$n_{(HBr)} = M \times V_{(l)}$

$= 2.4 \times 1 \longrightarrow n_{(HBr)} = 2.4$ mole

(30–2 أسئلة الفصل) في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء وتكون غاز CO_2 وH_2 بدرجة حرارة 700K، ما تراكيز خليط الغازات عند وصولها إلى حالة الاتزان إذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علماً أن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29.

الحل / التفاعل الغازي

CO +	$H_2O \rightleftharpoons$	CO_2 +	H_2	
1	1	1	1	بتراكيز ابتدائية
-x	-x	+x	+x	التغير
1 -x	1-x	1+x	1+x	عن الاتزان

يمكن معرفة اتجاه سير التفاعل من خلال استخراج قيمة حاصل التفاعل Q ومقارنته مع قيمة ثابت الاتزان K_c.

$$Q = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]} \Rightarrow Q = \frac{1\times1}{1\times1} = 1$$

بما أن $K_c > Q$ $\therefore$ التفاعل يسير بالاتجاه الأمامي.

$$K_c = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]} \Rightarrow 5.29 = \frac{[1+x]^2}{[1-x]^2} \Rightarrow 2.3 = \frac{1+x}{1-x}$$

$$2.3 - 2.3x = 1+x \Rightarrow 3.3\,x = 1.3 \Rightarrow x = \frac{1.3}{3.3} = 0.394\ M$$

$$\therefore [H_2] = [CO_2] = 1 + 0.394 \Rightarrow [H_2]\ ,\ [CO_2] = 1.394\ M$$

$$[H_2\,O] = [CO\ \ ] = 1 - 0.394 \Rightarrow [H_2O] = [CO] = 0.606\ M$$

<u>ملاحظة:</u> يمكن معرفة أتجاه سير التفاعل من مقارنة تركيز مادة قبل التفاعل وعند الأتزان فاذا ازداد تركيزها فالتفاعل يسير نحوها واذا انخفض تركيزها فالتفاعل يسير بالأتجاه الأخر.

(س2- 16 أسئلة الفصل)/ في التفاعل الافتراضي الغازي $2A + B \rightleftharpoons 3C$
وفي إناء حجم لتر واحد وضع (3mole) من B مع مولات مختلفة من A و C وعند الوصول إلى حالة الاتزان وجد أن إناء التفاعل يحتوي على (6 mole من C) وكذلك (6 mole من A)، ما عدد مولات كل من A و C قبل بدء التفاعل علماً أن K_c للتفاعل = 1.5.

الحل /

لمعرفة اتجاه سير التفاعل نستخرج [B] عند الاتزان، وذلك من خلال معرفة [A] و [C] وقيمة K_c عند الاتزان.

$$2A \quad + \quad B \quad \rightleftharpoons \quad 3C$$

6   y   6   عند الاتزان

$$K_c = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]} \Rightarrow 1.5 = \frac{[6]^3}{[6]^2[B]} \Rightarrow 1.5 = \frac{6}{[B]}$$

عند الاتزان $[B] = \frac{6}{1.5} = 4M$

بما أن [B] عند الاتزان < [B] قبل بدء التفاعل ∴ التفاعل عكسي

$$2A \quad + \quad B \quad \rightleftharpoons \quad 3C$$

	$2A$	B	$3C$
(التراكيز الابتدائية)	M	3	N
تغير	+2x	+x	-3x
اتزان	M + 2x	3 + x	N - 3X
	6	4	6

$3 + x = 4$
$x = 1$
$N - 3x = 6$
$N - 3(1) = 6$
$N = 9$ mole (الحجم لتر واحد)

عدد مولات C قبل بدء التفاعل

$M + 2x = 6$

$M + 2(1) = 6$

$M = 4$ mole (الحجم لتر واحد)   عدد مولات A قبل بدء التفاعل

تمرين 2-15 / في إناء حجمه (2L) سخن 1.4 mole من مزيج من الغازات HBr، H_2، Br_2 إلى درجة حرارة معينة حتى وصل التفاعل حالة الاتزان فإذا علمت أن ثابت الاتزان لتكوين مول واحد من HBr من غازي H_2 وBr_2 بدلالة الضغوط الجزيئية K_p يساوي 0.25 فما عدد مولات HBr عند الاتزان، ومعادلة التفاعل هي

$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$

الحـل / نكتب معادلة تكوين مول واحد من HBr

$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_2 \rightleftharpoons HBr_{(g)} \quad K_p = 0.25 = \frac{1}{4}$

بضرب المعادلة × 2 ينتج

$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)} \qquad K_p = \frac{1}{16}$

$\because \Delta n = 2 - 2 = 0 \quad \therefore K_p = K_c = \frac{1}{16}$

$0.7 = \frac{1.4}{2} = [HBr] = [Br_2] = [H_2]$ Q من التراكيز الابتدائية لكل من المواد المتفاعلة والناتجة نجد

$1 = \frac{(0.7)^2}{(0.7)^2} = Q$ (قبل بدء التفاعل)

التفاعل خلفي $\therefore K_c < Q$

	H_2 +	Br_2 ⇌	$2HBr$
قبل التفاعل	0.7	0.7	0.7
التغير	+X	+X	-2 X
الأتزان	0.7+ (x)	0.7 + (x)	0.7 – (2x)

$K_c = \frac{1}{16}$

$K_c = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow \frac{1}{16} = \frac{(0.7-2x)^2}{(0.7+x)^2}$ بجذر الطرفين

يمكن معرفة اتجاه سير التفاعل بعدة طرق منها

١. اذا كان تركيز احد المتفاعلات او او النواتج يساوي صفراً سيكون اتجاه سير التفاعل باتجاه الصفر

٢. من مقارنة التراكيز قبل التفاعل وعند الاتزان

٣. من مقارنة قيمة Keq و Q

$$\frac{1}{4} = \frac{0.7-2x}{0.7+x} \Rightarrow 2.8 - 8x = 0.7 + x$$

$$9x = 2.1 \Rightarrow x = \frac{2.1}{9}$$

$$\therefore x = 0.233$$

$$[HBr] = 0.7 - 2x \Rightarrow [HBr] = 0.7 - 2(0.233)$$

عند الاتزان

$$[HBr] = 0.700 - 0.466 = 0.234 \text{ mole/L}$$

$$n\ HBr = M \times V_{(l)}$$

$$= 0.234 \times 2$$

$$= 0.468 \text{ mole}$$

ت 2- 16 / أحسب K_p للتفاعل التالي عند 25c° وضغط 1 atm :

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

إذا علمت أن الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء هي $\Delta G°_f$ = -237 KJ/mol، وبين هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً في 25c°؟ علماً ان ln^{-1} -191.3 = 8 × 10^{-84}

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

$$\Delta G_r^o = \Sigma\, n\Delta G^o_f\,(products) - \Sigma\, n\Delta^o_f\,(Reactants)$$

$$= [(2 \times 0)+(1\times 0)] - [(2 \times -237)]$$

$$= 0 + 474$$

$\Delta G_r^o = 474$ KJ التفاعل غير تلقائي

$$\Delta G° = -RTIn\, K_p$$

$$474 \times 1000 = -8.314 \times 298\, In\, K_p$$

$$In\, K_p = \frac{474000}{-2477.5}$$

$$In\, K_p = -191.3$$ بقسمة الطرفين على In

$$K_p = In^{-1}\, -191.3 = 8\times 10^{-84}$$

س٢٢: للتفاعل الغازي الباعث للحرارة $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HI$ وفي اناء تفاعل حجمه لتر واحد وضعت مولات متساوية من H_2 و I_2 وضعفها من HI فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الأتزان ووجد ان الاناء يحتوي على 1mol من HI و 2mol من I_2 و H_2 أحسب

1- تركيز مكونات مزيج التفاعل قبل بدأ التفاعل 2- Kc

ج:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + Br_2$$

$2HI$	H_2	Br_2
2y	y	y
-2x	+ x	+x
2y – 2x	y+x	y+x
↓	↓	↓
1	2	2

بما ان التفاعل باعث للحرارة وحرارة الاناء ارتفعت

اذاً أتجاه سير التفاعل أمامي

ويمكن معرفة أتجاه سير التفاعل من أيجاد Q ومقارنته من Kc

الحل:

1

$y + X = 2$

$X = 2 - y$ ونعوض في تركيز [HI] عند الاتزان

$2y - 2X = 1$

$2y - 2(2-y) = 1$

$2y - 4 + 2y = 1$

$4y = 5$

$y = 1.25\ M = H_2 = I_2$

$2y = 2.5M = HI$

2

$$Kc = \frac{[2]\,[2]}{[1]}$$

$Kc = 4$

س5- (أسئلة الفصل) للتفاعل المتزن الازي الباعث للحرارة $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا؟

١) عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل.

ج/ تختل حالة الاتزان وتزداد سرعة التفاعل الأمامي حيث يتجه التفاعل نحو المولات الأقل أو الحجوم الأقل للتخلص من تأثير زيادة الضغط والعودة بالتفاعل إلى حالة الاتزان مرة ثانية.

٢) رفع درجة حرارة إناء التفاعل.

ج/ تختل حالة الاتزان وتزداد سرعة التفاعل العكسي (الماص للحرارة) للتخلص من كمية الحرارة الزائدة إلى أن تتكون حالة توازن جديدة.

٣) سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان.

ج / تختل حالة الاتزان وتزداد سرعة التفاعل الأمامي للتعويض عن النقص الحاصل في تركيز N_2O_4 إلى أن تتكون حالة توازن مرة ثانية.

س(2-7) أسئلة الفصل التفاعل المتزن الآتي :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

انثالبي التفاعل تساوي 198.2KJ-، ماذا يحدث لتراكيز SO_2 و O_2 و SO_3 عند الاتزان بعد :

١- زيادة درجة حرارة التفاعل.

٢- تقليل الضغط المسلط على التفاعل.

٣- زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان.

٤- إضافة عامل مساعد.

الحل:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \underset{\text{ماص}}{\overset{\text{باعث}}{\rightleftharpoons}} 2SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -198.2KJ$$

١- عند زيادة درجة الحرارة يرجح التفاعل الخلفي لذلك تقل تراكيز SO_3 وتزداد تراكيز O_2 و SO_2.

٢- عند خفض الضغط يرجح التفاعل الخلفي لذلك يقل تركيز SO_3 ويزداد تركيز كل من O_2 و SO_2.

٣- زيادة تركيز SO_2 يرجح التفاعل الأمامي لذلك يقل تركيز O_2 ويصبح $[SO_2]$ أقل مما هو عليه بعد الإضافة ولكنه أكبر مما هو عليه عند الاتزان الأول أما $[SO_3]$ فإنه يزداد.

٤- إضافة عامل مساعد لا يؤثر على حالة الاتزان لذلك لا تتغير تراكيز النواتج والمتفاعلات.

2 – 10 (أسئلة الفصل) التفاعل الآتي ماص للحرارة يجري في إناء مغلق :

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$$

ماذا يحدث للتفاعل المتزن عند كل مما يأتي

١- تقليل حجم الإناء.

٢- إضافة مزيد من CaO لخليط الاتزان.

٣- سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان.

٤- إضافة مزيد من CO_2 إلى خليط الاتزان.

٥- زيادة درجة الحرارة.

الحل:/

١- تقليل حجم الإناء (زيادة الضغط) يرجح التفاعل العكسي.

٢- إضافة مزيد من CaO لخليط الاتزان لا يؤثر على حالة الاتزان لأنها مادة صلبة.

٣- لا يؤثر على حالة الاتزان لأنها مادة صلبة.

٤- يرجح التفاعل الخلفي للتخلص من الزيادة الحاصلة في $[CO_2]$.

٥- اختلال في حالة التوازن وترجيح التفاعل الأمامي لأن التفاعل ماص للحرارة.

س2-24 (أسئلة الفصل) / صف أربع إجراءات تؤدي لرفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة.

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

الحل /

١) زيادة الضغط المسلط على التفاعل او تقليل حجم وعاء التفاعل يؤدي إلى ترجيح التفاعل الأمامي لأن عدد مولات أو حجوم النواتج أقل وبذلك يزداد منتوج NH_3.

٢) تبريد وعاء التفاعل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الأمامي (الباعث للحرارة) وبذلك يزداد منتوج NH_3.

٣) إضافة كمية إلى H_2 أو N_2 او كلاهما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الأمامي وبذلك يزداد منتوج NH_3.

٤) سحب كمية من NH_3 يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الأمامي وبذلك يزداد منتوج NH_3.

2–28 (أسئلة الفصل) في إناء مغلق حجمه لتر واحد أجري التفاعل الآتي :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

عند 490c° كان ثابت سرعة التفاعل الأمامي $K_f = 0.6256$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي K_b يساوي 0.0136 وإن ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة 872K يساوي 59، بين كيف يتأثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من إجراءات :

أ) إضافة مزيد من H_2.

ب) انخفاض درجة الحرارة.

ج) إزاحة بعض من I_2.

الحل: /

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

نستخرج K_c عند 490c° أي عند $490 + 273 = 763K$

$$K_c = \frac{K_f}{K_b} = \frac{0.6256}{0.0136} = 46$$

درجة الحرارة المطلقة	K_C
763 K	46
872 K	59

نلاحظ عند ارتفاع درجة الحرارة تزداد قيمة K_c لذلك فالتفاعل الأمامي ماص للحرارة والخلفي باعث.

أ- إضافة مزيد من H_2 يؤدي إلى انحراف التفاعل بالاتجاه الأمامي مما يزيد من عدد مولات HI.

ب- انخفاض درجة الحرارة يرجح التفاعل العكسي (الباعث للحرارة) فتقل عدد مولات HI.

ج- إزاحة (سحب) بعض من I_2 يؤدي إلى ترجيح التفاعل العكسي فتقل مولات HI.

س / للتفاعل المتزن الآتي :

$$2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2HgO_{(s)}$$

ΔH للتفاعل تساوي (181 KJ-) عند درجة حرارة (298K) و K_p للتفاعل تساوي 3.2×10^{20}، بين هل قيمة K_p عند 500K أكبر أم أقل من قيمتها عند 298K للتفاعل نفسه.

الحـل / ∵ ΔH سالبة

∴ التفاعل باعث للحرارة لذلك فعند زيادة درجة الحرارة يتجه التفاعل نحو اليسار (المتفاعلات) وذلك للتخلص من الفائض في كمية الحرارة وبالتالي تقل تراكيز النواتج عند الاتزان وتزداد تراكيز المتفاعلات لذلك تقل قيمة ثابت الاتزان K_p عند 500K.

∴ قيمة K_p عند 500K < قيمة K_p عند 298K.

أو

باعث ⇄ ماص

بما ان التفاعل باعث للحراة

∴ اتجاه سير التفاعل خلفي للتخلص من الفائض في كمية الحرارة وقيمة Keq تقل

Keq	درجة الحرارة
3.2×10^{20}	298
-----	500

أملأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :

١- في التفاعل المتزن الآتي :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92KI$$

فإن خفض درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة تراكيز المواد **الناتجة**

٢- إذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند 500c° تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند 200c° تساوي 4×10^{-12} فإن ذلك يدل على أن التفاعل **باعث** للحرارة.

٣- في التفاعل المتزن الآتي :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 127KJ$$

عندما يضاف الهيدروجين إلى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل **تزداد**

٤- في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند **رفع** درجة الحرارة.

٥- في التفاعل المتزن :

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

فإن تقليل الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2.

٦- في التفاعل المتزن :

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ KJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على **زيادة** قيمة K_c للتفاعل.

٧- التغير بـ **الضغط** لا يؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الآتي :

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ KJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

٨- للتفاعل المتزن :

$$Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} + \text{طاقة}$$

يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند **خفض** الحرارة للتفاعل.

٩- في التفاعل المتزن :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

وبدرجة حرارة معينة إذا كانت قيمة K_p للتفاعل = 3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3 atm فإن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي **3**

١٠- في التفاعل المتزن الآتي :

$$4NH_{3(g)} + 3O_{(g)} \rightleftharpoons 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل = 1×10^{28} فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين **النواتج**

١١- عندما تكون K_p أصغر من K_c فإن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة **أكبر** من مجموع عدد مولات المواد الناتجة.

١٢- إذا كان حاصل التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان K_c للتفاعل فإن التفاعل يتجه نحو المواد **الناتجة** .

١٣- عند زيادة الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتفاعلة أصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه **المتفاعلات**

١٤- العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة **طردية**.

١٥- عند تقليل الضغط في خليط متزن $(\Delta n_g = -1)$ فالتفاعل ينزاح نحو **المتفاعلات** وثابت الاتزان K_c . **لا يتغير**.

١٦- تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فإن ثابت الاتزان **لا يتغير**.

١٧- عندما $\Delta n_g =$ **صفر**. لا يكون للضغط المسلط على التفاعل الغازي تأثير في حالة الاتزان.

١٨- يترجح التفاعل **العكسي** لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد إناء التفاعل.

١٩- في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند **رفع** درجة الحرارة.

٢٠- في تفاعل متزن وجد أن $K_c = \frac{K_p}{RT}$ ما يدل على أن مجموع مولات المواد الغازية الناتجة في هذا التفاعل **أكبر** من مجموع مولات المواد الغازية المتفاعلة.

أ- التفاعلات غير الانعكاسية (تامة) Irreversible reactions:

((هي التفاعلات التي يتم فيها عند ظروف معينة استهلاك تام لأحد أو جميع المواد المتفاعلة، ولا يكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها القدرة على أن تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها والتفاعلات تسير باتجاه واحد)).

ب- التفاعلات الانعكاسية (غير تامة) Reversible reactions :

((هي التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة إلى نواتج في بداية التفاعل ويكون للمواد الناتجة المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة أخرى وتمثل بسهمين متعاكسين)).

أ- التفاعلات الانعكاسية المتجانسة Reversible homogenous :

هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد وهذه التفاعلات تجري في وعاء أو نظام مغلق.

2013 تمهيدي

مثـال /

ب- التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة :

2013 د١

هي التفاعلات التي تكون بها المواد المتفاعلة والناتجة في أكثر من طور.

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

2013 د٢

قانون فعل الكتلة : ((عند ثبوت درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل الكيميائي في أي اتجاهٍ كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع إلى أس يمثل عدد المولات الموضوع أمام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة)).

ثابت الاتزان Equilibrium constant : ((Keq)) :

النسبة بين ثابت التناسب لسرعة التفاعل الأمامي K_f وثابت التناسب لسرعة التفاعل الخلفي K_b.

ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية K_C :بأنه حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كل منها مرفوع لأس يمثل عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.

ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p **بأنه** (حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كل منها مرفوع إلى أس يمثل عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة).

حاصل التفاعل (Q): Reaction Quotient

يمثل حاصل قسمة تراكيز المواد الناتجة إلى التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كل منها مرفوع إلى أس يمثل عدد مولات كل مادة في المعادلة الكيميائية المتوازنة وفي أي لحظة ما خلال التفاعل، ويرمز له بالحرف (Q)، ويعتبر قيمة افتراضية لثابت الاتزان.

قاعدة لوشاتليه Le Chatelier's Principle :

((إذا أثر مؤثر خارجي مثل التغير في التركيز أو الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان فإن هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل إلى حالة أتزان جديدة)).

***علل تحذف التراكيز المولارية للمواد الصلبة s والسائلة النقية L من علاقة ثابت الاتزان**

ج/لأن تراكيزها تبقى ثابتة مهما تغيرت كميتها حتى وإن تغير الحجم فإن النسبة بين كمية هذه المواد إلى الحجم ستبقى ثابتة.

لايؤثر تغير التراكيز على قيمة ثابت الاتزان بثبوت درجة الحرارة.

ج: لان التغير في التراكيز يغير فقط في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابته

لاتؤثر أضافة العامل المساعد على حالة الاتزان وعلى قيمة ثابت الاتزان

ج/ لان عند إضافة عامل مساعد فإن ذلك يغير سرعة التفاعل والتي يصل بها إلى حالة الاتزان وذلك لأنه يخفض من طاقة التنشيط للتفاعل مما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الأمامي (R_f) وسرعة التفاعل الخلفي بنفس المقدار مما يقلل من زمن الوصول إلى حالة الاتزان لذلك إضافة العامل المساعد لا يؤثر على حالة الاتزان.

ان تقليص حجم الأناء لتفاعل غازي له $\Delta ng = -$ **ويودي الى زيادة الانتاج**

ج:بما ان Δng = − اي ان عدد مولات النواتج أصغر من مولات المتفاعلات وان تقليص حجم الأناء (زيادة الضغط) يجعل التفاعل المتزن ينزاح باتجاه المولات الاقل أين باتجاه النواتج

علل: **تفاعل انعكاسي متزن فيه** $K_c = \frac{K_p}{RT}$ **فان زيادة الضغط يرجح التفاعل العكسي**

ج: العلاقة تظهر ان Δng موجبة اي ان عدد مولات النواتج اكبر من مولات المتفاعلات وان زيادة الضغط يجعل التفاعل المتزن ينزاح باتجاه المولات الاقل اين باتجاه المتفاعلات (عكسي)

لاتتغير قيمة ثابت الأتزان الا بتغير درجة حرارة التفاعل

لان تغير درجة حرارة تفاعل متزن تقود الى حالة اتزان جديدة وتختلف عن حالة الأتزان قبل التغير فالتفاعل أما ان يزاح باتجاه النواتج فتحصل زيادة نهائية في تراكيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فيزداد ثابت الاتزان أو قد يزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات فتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تراكيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان

علل: **تزداد قيمة** Keq **عند زيادة درجة حرارة نظام متزن ماص للحرارة**

ج: عند زيادة درجة الحرارة فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في الحرارة وتحصل زيادة نهائية في تراكيز النواتج ونقص نهائي في تراكيز المتفاعلات فتزداد Keq

علل: **تزداد قيمة** Keq **عند خفض درجة حرارة نظام متزن باعث للحرارة**

عند خفض درجة الحرارة فان الأتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي لتكوين النواتج باعثا للحرارة تكافئ جزء من الحرارة التي خفض اليها التفاعل وتحصل زيادة نهائية في تراكيز النواتج ونقص نهائي في تراكيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان Keq

في تفاعل افتراضي $\Delta ng = 0$ **لاتتغير حرارة الاناء عند زيادة الضغط الكلي**

ج: بما ان عدد مولات النواتج تساوي عدد مولات المتفاعلات فان زيادة الضغط لايوثر على حالة الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتاً وتصبح سرعة التفاعل الامامي الباعث للحرارة تساوي سرعة التفاعل الخلفي الماص للحرارة اي ان كمية الحرارة المنبعثة تساوي كمية الحرارة الممتصة

زيادة حجم إناء التفاعل لتفاعل غازي مولات النواتج أقل من مولات المتفاعلات الغازية يؤدي إلى خفض المنتوج.

الحل / عند زيادة حجم إناء التفاعل يقل الضغط المسلط وعند خفض الضغط المسلط على التفاعل يتجه التفاعل نحو المولات الأكثر وهي مولات المتفاعلات لذلك يقل المنتوج.

قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات الغير الانعكاسية كبيرة جداً. **وزاري ٢٠١٥ د٢**

الحل / لأن معظم أو جميع تراكيز المتفاعلات قد تحولت إلى ناتج لذلك تكون قيمة ثابت الاتزان لها قيمة غير معرفة أو كبيرة جداً.

في التفاعل الافتراضي المتزن $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)}$ + **طاقة لا تتغير حرارة إناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي.**

الحل / لأن عدد مولات غازات النواتج والمتفاعلات متساوية فإن زيادة الضغط لا تؤثر على حالة الاتزان لذلك لا تتغير حرارة إناء التفاعل.

ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما $K_c = 0.3$ **و** $Q = 1$. **وزاري تمهيدي ٢٠١٦**

الحل / $\because$ $K_c < Q$ $\therefore$ ستحصل حالة الاتزان وينحرف التفاعل نحو المتفاعلات أي تزداد سرعة التفاعل الخلفي (الباعث للحرارة) فتزداد درجة الحرارة.

يعتبر التفاعل باعث للحرارة إذا انخفضت قيمة K_c **للتفاعل عند زيادة درجة الحرارة.**

الحل / $\because$ عند زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الماص للحرارة وبما أن زيادة درجة الحرارة أدى إلى انخفاض قيمة K_c وهذا يعني انخفاض تراكيز النواتج نتيجة زيادة سرعة التفاعل العكسي (الماص للحرارة) لذلك فالتفاعل الأمامي هو الباعث للحرارة.

قيمة K_c **تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة.**

الحل / لأنه عند رفع درجة الحرارة ينزاح التفاعل نحو اليمين (نحو النواتج) بسبب زيادة سرعة التفاعل الأمامي وبذلك تزداد تراكيز النواتج عند حالة التوازن الجديدة وتقل تراكيز المتفاعلات فتزداد قيمة K_c.

زيادة الضغط على خليط متوازن $\Delta n_{(g)} = +1$ **فإن الاتزان ينزاح باتجاه المتفاعلات.**

الحل / لأن عدد مولات النواتج > عدد مولات المتفاعلات وعند زيادة الضغط فإن التفاعل ينزاح نحو المولات الأقل.

تتوقف التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات أخرى وكأنها متوقفة.

الحل / تتوقف بعض التفاعلات تماماً لأنها تفاعلات غير انعكاسية استهلك فيها تراكيز أحد المواد المتفاعلة أو جميعها بينما تظهر تفاعلات أخرى وكأنها متوقفة لأنها تفاعلات انعكاسية قد وصلت إلى حالة الاتزان عندها $R_b = R_f$ (سرعة التفاعل الأمامي = سرعة التفاعل الخلفي).

في التفاعل المتزن الآتي :

$SO_2Cl_{2(g)}$ + **طاقة** $\rightleftharpoons SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$

ترتفع حرارة التفاعل عند إضافة SO_2 إلى خليط الاتزان.

الحل / عند إضافة SO_2 تختل حالة الاتزان وتزداد سرعة التفاعل العكسي (الباعث للحرارة) لأن التفاعل الأمامي (ماص للحرارة) وبذلك ترتفع حرارة التفاعل.

س:وضح الفرق بين ΔG و$\Delta G°$ وأكتب العلاقة بينهما، متى تكون قيمة ΔG تساوي $\Delta G°$ أثبت ذلك حسابياً.

الحل

ΔG / تمثل التغير في طاقة كبس الحرة في ظروف غير قياسية.

$\Delta G°$ / تمثل التغير في الطاقة الحرة القياسية (عند 25c° وضغط 1 atm).

ΔG / تساوي صفر عند الاتزان

وأن $\Delta G°$ لا تساوي صفر إلا إذا كان ($K_{eq} = 1$)

أما العلاقة بين ΔG و$\Delta G°$ فهي

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln Q$$

وتكون $\Delta G = \Delta G°$ عندما تكون قيمة حاصل التفاعل Q =1

ملاحظة:
ln 1 = 0

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln 1$$

$$\Delta G = \Delta G° + 0$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G°$$

الفصل الثالث

اهم العلاقات أو المعادلات الرئيسية للفصل الثالث

عدد مولات H في الصيغة الكيميائية × [الحا مض القوي] = $[H^+]$ للحامض القوي

عدد مولات OH في الصيغة الكيميائية للقاعدة القوية × [القاعدة القوية] = $[OH^-]$ للقاعدة القوية

((القوانين الرياضية)) للقواعد الضعيفة

$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ $K_b = \frac{[x]^2}{[y]}$ K_b يمثل ثابت تفكك القاعدة الضعيفة.

درجة التأين (التفكك) = $\frac{\text{تركيز أيون الهيدروكسيد عند حالة الأتزان}}{\text{التركيز الأبتدائي للقاعدة}}$

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) = $\frac{\text{تركيز أيون الهيدروكسيد عند حالة الأتزان}}{\text{التركيز الأبتدائي للقاعدة}}$ × %100

النسبة المئوية للتأين (التفكك) = درجة التأين × ١٠٠%

Kb = درجة التأين × $[OH^-]$

((القوانين الرياضية)) للحوامض الضعيفة

$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ $K_a = \frac{[x]^2}{[acid]}$

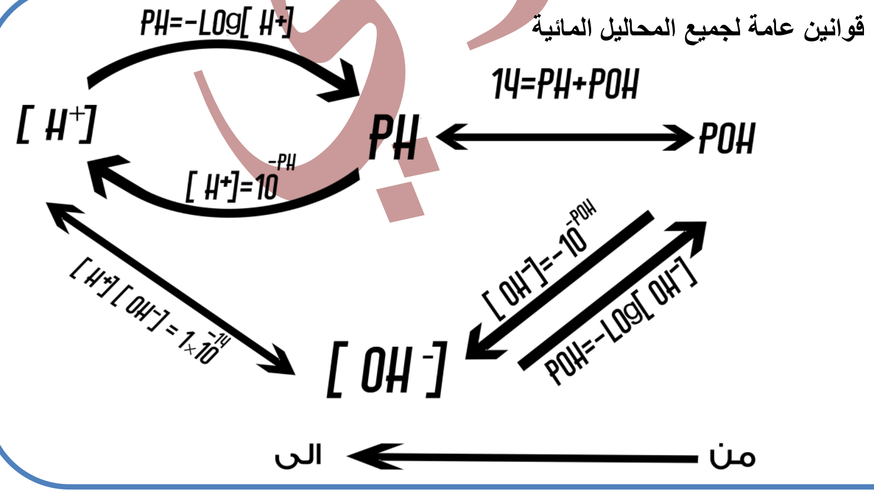
درجة التأين (التفكك) = $\frac{\text{تركيز أيون الهيدروجين عند حالة الأتزان}}{\text{التركيز الأبتدائي للحامض}}$

النسبة المئوية لتفكك الحامض (التأين) = $\frac{\text{تركيز أيون الهيدروجين عند حالة الأتزان}}{\text{التركيز الأبتدائي للحامض}}$ × %100

النسبة المئوية للتأين (التفكك) = درجة التأين × ١٠٠%

Ka = درجة التأين × $[H^+]$

قوانين عامة لجميع المحاليل المائية



Log 2 = 0.3

Log 3 = 0.47

Log 4 = 0.6

Log 5 = 0.7

Log 6 = 0.77

Log 7 = 0.84

Log 8 = 0.9

Log 9 = 0.95

الملح الحامضي

ملح مشتق من حامض قوي و قاعدة ضعيفة

PH محلول الملح الحامضي < 7

يمكن معرفة الملح الحامضي في السؤال بأعطاء $\underline{Kb}$ للقاعدة الضعيفة المشتق منها الملح او اعطاء $\underline{kh}$ للأيون الموجب او الحامض القرين

قوانين الملح الحامضي

(A) $kH = \frac{kw}{kb}$

(B) $pH = \frac{1}{2}(pkw - pkb - \log[c])$

(C) $[H^+] = \sqrt{\frac{kw \times [solt]}{kb}}$

درجة تحليل الملح الحامضي $= \frac{[H^+]}{[solt]}$

الملح القاعدي

ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف

PH محلول الملح القاعدي > 7

يمكن معرفة الملح القاعدي في السؤال بأعطاء $\underline{Ka}$ للحامض الضعيفة المشتق منها الملح او اعطاء $\underline{kh}$ للأيون السالب او القاعدة القرينة

قوانين الملح القاعدي

(A) $kH = \frac{kw}{ka}$

(B) $pH = \frac{1}{2}(pkw + pka + \log[c])$

(C) $[H^+] = \sqrt{\frac{kw \times ka}{[solt]}}$

درجة تحليل الملح القاعدي $= \frac{[OH^-]}{[solt]}$

الملح المتعادل

مهما كان تركيز الملح المتعادل فإن PH له = 7.

يمكن معرفة الملح المتعادل من خلال السؤال وذلك بعدم إعطاء ثابت تفكك الحامض أو القاعدة المشتق منهما الملح وذلك لأن ثابت تفكك الحامض القوي أو القاعدة القوية قيمة غير معرفة.

((أنواع محاليل الايون المشترك))

أ) محلول ايون مشترك لحامض ضعيف وملحه :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons \boxed{CH_3COO^-} + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow \boxed{CH_3COO^-} + Na^+$$

ايون مشترك

$$(1)\quad PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$$

$$(2)\quad [H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

ب) محلول ايون مشترك لقاعدة ضعيفة وملحها :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \boxed{NH_4^+} + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow \boxed{NH_4^+} + Cl^-$$

أيون مشترك

$$(1)\quad POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$(2)\quad [OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

المحلول المنظم

ايون مشترك لحامض ضعيف و ملحه(محلول منظم قبل الاضافة)

$$pH = pka + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

اضافة قاعدة قوية بتركيز قليل:

$$pH = pka + \log \frac{[salt] + [OH^-]}{[acid] - [OH^-]}$$

اضافة حامض قوي بتركيز قليل:

$$pH = pka + \log \frac{[salt] - [H^+]}{[acid] + [H^+]}$$

ايون مشترك لقاعدة ضعيفة و ملحها(محلول منظم قبل الاضافة)

$$pOH = pkb + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

اضافة قاعدة قوية بتركيز قليل:

$$pOH = pkb + \log \frac{[salt] - [OH^-]}{[base] + [OH^-]}$$

اضافة حامض قوي بتركيز قليل:

$$pOH = pkb + \log \frac{[salt] + [H^+]}{[base] - [H^+]}$$

الذوبانية وثابت حاصل الاذابة

قابلية الذوبان (s) بوحدة $\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} = \frac{\text{قابلية الذوبان } \frac{g}{L}}{M\text{ (الكتلة المولية)}}$

ذوبانية غرامية ⇄ ذوبانية مولارية ⇄ KSp

$$S\,(mol/L) = \frac{S(g/L)}{M(g/mol)}$$

ت 3 - 6 / أحسب قيم الدالة الحامضية PH للمحاليل الآتية :

(أ) 6×10^{-4} M لحامض الهيدروكلوريك

(ب) 0.03 M حامض الكبريتيك

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

6×10^{-4}	0	0	تراكيز ابتدائية
0	6×10^{-4}	6×10^{-4}	بعد التأين

$$PH = -\log [H^+] \Rightarrow PH = -\log 6 \times 10^{-4} \Rightarrow PH = 4 - \log 6$$

$$PH = 4 - 0.78 \Rightarrow PH = 3.22$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

0.03	0	0
0	0.06	0.03

$$PH = -\log [H^+] \Rightarrow PH = -\log 6 \times 10^{-2} \Rightarrow PH = 2 - 0.78$$

$$PH = 1.22$$

ت3 - 7 / **إذا كانت قيمة PH لمحلول لحامض النتريك HNO_3 (3.3) جد مولاريته.**

وان اللوغارتيم المعكوس لـ 0.7 = 5

الحل /

$$HNO_3 \text{ حامض قوي} \xrightarrow{\text{تأين تام}} H^+ + NO_3^-$$

y	0	0	قبل التأين
0	y	y	بعد التأين

$PH = 3.3$

$[H^+] = 10^{-PH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-3.3}$

$y = [H^+] = 5 \times 10^{-4}$ M

$\therefore [H^+] = [\text{الحامض}] = 5 \times 10^{-4}$ M

مثال (5-3) أحسب تركيز أيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ودرجة التأين والنسبة المئوية للتأين للمحلول المائي للأمونيا الذي تركيزه يساوي 0.2 M علماً ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $Kb\ (NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

0.2	0	0	التراكيز الابتدائية
0.2 - x	x	x	التراكيز عند الاتزان

$$K_b = \frac{[OH^-]\ [NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{[x]\ [x]}{[0.2 - x]} \Rightarrow [x]^2 = 3.6\times10^{-6}$$

يهمل

$[x] = 1.9\times10^{-3}$ $\therefore [OH^-] = 1.9\times10^{-3}M$

درجة التأين (التفكك) = تركيز أيون الهيدروكسيد عند حالة الأتزان / التركيز الأبتدائي للقاعدة

درجة التأين (التفكك) = $\frac{1.9\times10^{-3}}{0.2}$ = **0.0095**

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) = تركيز أيون الهيدروكسيد عند حالة الأتزان / التركيز الأبتدائي للقاعدة × 100%

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) = $\frac{1.9\times10^{-3}}{0.2}$ × 100%

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) = 0.95 %

ت 3 - 4 / **أحسب درجة تأين للمحلول المائي للانيلين C_6H_7N أو ($C_6H_5NH_2$) قيمة K_b له تساوي 3.8×10^{-10} والذي تركيزه 0.1M**

$$C_6H_7N + H_2O \rightleftharpoons C_6H_7NH^+ + OH^-$$

0.1	0	0	التراكيز الابتدائية
0.1 – X	X	X	التراكيز عند الاتزان

$$Kb = \frac{[C_6H_7NH^+][OH^-]}{[C_6H_7N]} \Rightarrow 3.8\times10^{-10} = \frac{X^2}{0.1 - X}$$

يهمل

$X^2 = 0.38 \times 10^{-10} \Rightarrow X = 0.62 \times 10^{-5}$ M $[OH^-]$

$$\text{درجة التأين} = \frac{[OH^-]}{[base]} \Leftarrow \text{درجة التأين} = \frac{0.62 \times 10^{-5}}{0.1}$$

درجة التأين = 6.2×10^{-5}

ت 3 - 3 / أحسب تركيز أيون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول C_6H_5OH (1.3×10^{-10}) K_a الذي تركيزه : (أ) 0.2 M (ب) بعد تخفيفه لمائة مرة.

	C_6H_5OH	$\rightleftharpoons$	$C_6H_5O^-$	+	H^+
التراكيز الابتدائية	0.2		0		0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X		X		X

$$Ka = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0.2 - X}$$ ← يهمل

$X^2 = 0.26 \times 10^{-10} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-5}$ M

ب) بعد تخفيفه لمائة مرة.

عدد مرات التخفيف = تركيز المحلول قبل التخفيف / تركيز المحلول بعد التخفيف

$100 = \frac{0.2}{\text{تركيز المحلول بعد التخفيف}}$

تركيز المحلول بعد التخفيف = 0.002 M

أو

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$0.2 \times \cancel{V_1} = M_2 \times 100\cancel{V_1}$

$M_2 = 0.002$ M

	C_6H_5OH	$\rightleftharpoons$	$C_6H_5O^-$	+	H^+
التراكيز الابتدائية	0.002		0		0
التراكيز عند الاتزان	0.002 – X		X		X

$$Ka = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0.002 - X}$$ ← يهمل

$X^2 = 0.26 \times 10^{-12} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-6}$ M ويمثل تركيز H^+ بعد التخفيف

(مثال 3-5) **أحسب تركيز أيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ودرجة التأين والنسبة المئوية للتأين للمحلول المائي للأمونيا الذي تركيزه يساوي 0.2 M علماً ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $Kb\ (NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$**

	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons$	NH_4^+ +	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.2	0	0
التراكيز عند الاتزان	0.2 - x	x	x

$$K_b = \frac{[OH^-]\ [NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[x]\ [x]}{[0.2 - x]} \Rightarrow [x]^2 = 3.6\times10^{-6}$$

يهمل (x في المقام)

$[x] = 1.9\times10^{-3}$ $\therefore [OH^-] = 1.9\times10^{-3} M$

درجة التأين (التفكك) = تركيز أيون الهيدروكسيد عند حالة الأتزان / التركيز الأبتدائي للقاعدة

درجة التأين (التفكك) $= \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} =$ **0.0095**

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) = تركيز أيون الهيدروكسيد عند حالة الأتزان / التركيز الأبتدائي للقاعدة × 100%

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) $= \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} \times 100\%$

النسبة المئوية لتفكك للقاعدة (التأين) = 0.95 %

<u>س /</u> بين أي الملحين أكثر تحلل مائياً وضح ذلك حسابياً.

١- محلول خلات الصوديوم CH_3COONa قيمة K_a للحامض الضعيف المشتق منه الملح $= 2\times10^{-5}$.

٢- محلول سيانيد البوتاسيوم KCN قيمة K_a للحامض الضعيف المشتق منه الملح $= 5\times10^{-10}$.

<u>الحل /</u>

1) $K_h = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_h = \frac{1\times10^{-14}}{2\times10^{-5}}$

$K_h = 5\times 10^{-10}$

2) $K_h = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_h = \frac{1\times10^{-14}}{5\times10^{-10}}$

$K_h = 2\times 10^{-5}$

$\because K_h$ للملح الثاني أكبر

∴ الملح KCN يتحلل بدرجة أكبر.

س: أحسب قيمة PH و $[OH^-]$ لـ 0.1M سيانيد الصوديوم NaCN علماً أن $K_a (HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{[salt]}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 4.9 \times 10^{-10}}{0.1}} \Rightarrow [H^+] = 7 \times 10^{-12}$$

$$PH = -\log 7 \times 10^{-12} \Rightarrow PH = 12 - \log 7 \Rightarrow PH = 12 - 0.85 \Rightarrow PH = 11.15$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[H^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-12}} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1}{7} \times 10^{-2}\ M$$

ملاحظة : يمكن أن يتكون ملح قاعدي عند تفاعل قاعدة قوية مع حامض ضعيف بنفس التركيز.

3 - 23 (أسئلة الفصل) عند إضافة 25mL من 0.2M محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH إلى 50mL من 0.1 M محلول حامض الخليك، ماذا ستكون قية الاس الهيدروجيني للمحلول الناتج؟ علماً بأن $K_a (CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل: نستخرج [NaOH] بعد المزج

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.2 \times 25 = M_2 \times 75 \Rightarrow M_2 = \frac{0.2 \times 25}{75} = \frac{1}{15} = 0.067\ M$$

نستخرج $[CH_3COOH]$ بعد المزج

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 50 \times 0.1 = M_2 \times 75$$

$$\therefore\ M_2 = \frac{50 \times 0.1}{75} = \frac{1}{15} = 0.067\ M$$

CH_3COOH	+ $NaOH$	⟶	CH_3COONa	+ H_2O
0.067	**0.067**		0	0
-0.067	-0.067		+0.067	يهمل لأنه ماء
0.00	0.00		0.067	

∴ المحلول الناتج هو ملح قاعدي بتركيز (0.067M)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{[salt]}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 1.8 \times 10^{-5}}{67 \times 10^{-3}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{268 \times 10^{-20}} \Rightarrow [H^+] = 16 \times 10^{-10}$$

$$PH = -\log 4^2 \times 10^{-10} \Rightarrow PH = 10 - 2\log 4 \Rightarrow PH = 10 - 2 \times 0.6$$

$$PH = 10 - 1.2 \Rightarrow PH = 8.8$$

ت3 - 11 / أحسب قيمة POH لمحلول نترات الامونيوم $PK_b (NH_3) = 4.74$ بتركيز 0.5M، هل المحلول حامضي أم قاعدي؟

وزاري ٢٠١٤

$$PH = \frac{1}{2}\,(PK_w - PK_b - \log [C])$$

$$PH = \frac{1}{2}\,(-\log 10^{-14} - 4.74 - (\log 5 \times 10^{-1})$$

$$= \frac{1}{2}\,(14 - 4.74 + 1 - 0.7)$$

$$= \frac{1}{2}\,(9.56)$$

$$PH = 4.78$$

$$PH + POH = 14 \Rightarrow \quad POH = 14 - 4.78$$

$$\therefore POH = 9.22$$

المحلول حامضي لأن $7 > PH$

فائدة : يمكن أن يتكون ملح حامضي عند تفاعل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة بنفس التركيز.

س / جد مقدار التغير في الاس الهيدروجيني عند إضافة (0.1mole) من HCl إلى لتر من محلول الامونيا بتركيز (0.1 M) درجة التأين له (10^{-2}).

قبل الإضافة :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

0.1		0	0
0.1 - x		x	x

$$\text{درجة التأين} = \frac{[OH^-]}{[\text{القاعدة}]} \Rightarrow 10^{-2} = \frac{[OH^-]}{10^{-1}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B]} \Rightarrow K_b = \frac{[10^{-3}]^2}{10^{-1}} \Rightarrow K_b = 10^{-5}$$

$$POH = -\log [OH] \Rightarrow POH = -\log 10^{-3} \Rightarrow POH = 3$$

$$\therefore PH = 14 - 3 = 11$$

بعد الإضافة :

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

0.1	0.1	0
0	0	0.1 ملح متكون

$$PH_2 = \frac{1}{2}\,(PK_w - PK_b - \log [C])$$

$$= \frac{1}{2}[-\log 10^{-14} + \log 10^{-5} - \log 10^{-1}]$$

$$= \frac{1}{2}[14 - 5 + 1]$$

$PH_2 = 5$

$\Delta PH = PH_2 - PH_1 \Rightarrow \Delta PH = 5 - 11 = -6$

مثال 3-14: أحسب تركيز أيون الهيدروجين H^+ و PH لمحلول مكون من مزيج من 0.1M حامض الخليك و 0.2 M خلات الصوديوم $K_{a\,(CH3COOH)} = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحل:

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

ايون مشترك

$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]} \Rightarrow [H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{[0.1]}{[0.2]} \Rightarrow [H^+] = 9 \times 10^{-6}$

$PH = -\log[H^+] \Rightarrow PH = -\log 9 \times 10^{-6} \Rightarrow PH = 5.04$

ويمكن حل السؤال بطبيق العلاقة الاتية $PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$

مثال 3- 15 ماذا يجب ان يكون تركيز كلوريد الامونيوم في محلول يحتوي على الامونيا PKb(4.74) بتركيز 0.1M لتكون قيمة PH المحلول تساوي 9 علماً ان $\log^{-1} 0.26 = 1.82$

$PH + POH = 14$

$POH = 14 - PH \Rightarrow POH = 14 - 9 = 5$

$POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \Rightarrow 5 = 4.74 + \log\frac{[salt]}{0.1}$

$5 - 4.74 = \log\frac{[salt]}{0.1} \Rightarrow 0.26 = \log\frac{[salt]}{0.1}$

بقسمة الطرفين على log

$\log^{-1} 0.26 = \frac{[salt]}{0.1} \Rightarrow 1.82 = \frac{[salt]}{0.1}$

$[salt] = 1.82 \times 0.1 = 0.182$ mol / l

ويمكن استخدام القانون $[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$ لحل السؤال

ت 3 – 12 / ما هو التأثير الناتج من إضافة 26.75g (0.5 mole) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز 0.1M على درجة تفكك الامونيا (القاعدة) ؟ اذاعلمت ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$.

وزاري ٢٠١٣

نستخرج درجة تفكك الأمونيا عندما تكون لوحدها :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$0.1 \qquad\qquad 0 \qquad 0$$

$$0.1 - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.1 - x}$$ ← تهمل

$$X^2 = 1.8 \times 10^{-6} \Rightarrow X = 1.3 \times 10^{-3}$$ (أو التركيز المتأين) ويمثل $[OH^-]$

درجة التأين (التفكك) = $\frac{[\text{المتأين}]}{[base]}$ ← أو $[OH^-]$

درجة التأين (التفكك) = $\frac{1.3 \times 10^{-3}}{10^{-1}}$

درجة التأين (التفكك) = $1.3 \times 10^{-2} = 13 \times 10^{-3}$

نستخرج درجة التفكك بوجود الأيون المشترك:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$[OH^-] = K_b \times \frac{0.1}{0.5} \Rightarrow [OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.5}$$

$$[OH^-] = 3.6 \times 10^{-6}$$

درجة التفكك = $\frac{[OH^-]}{[base]}$

$= \frac{3.6 \times 10^{-6}}{0.1}$

درجة التفكك (بوجود الأيون المشترك) = 36×10^{-6}

نلاحظ أن درجة التفكك قد انخفضت

عدد مرات الانخفاض = $\frac{\text{درجة التفكك الأولى (للأمونيا وحدها)}}{\text{درجة التفكك الثانية (بوجود الأيون المشترك)}}$

عدد مرات الانخفاض = $\frac{13 \times 10^{-3}}{36 \times 10^{-6}}$

= (361) مرة

* أي إن درجة تفكك القاعدة لوحدها أكبر بمقدار 361 مرة

ت3 - 13 / أحسب قيمة الاس الهيدروجيني PH لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15M وNH_4Cl بتركيز 0.3 M وقارن النتيجة مع قيمة محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 M علماً أن $PK_b = 4.74$.

وزاري ٢٠١٤

للأيون المشترك :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$POH = PK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$
$$= 4.74 + \log \frac{0.30}{0.15}$$
$$= 4.74 + \log 2$$
$$= 4.74 + 0.3$$
$$POH = 5.04$$
$$PH = 14 - 5.04$$

$PH = 8.96$ بوجود الأيون المشترك

للأمونيا فقط :

NH_3 +	H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
0.15	--	0	0
0.15 – x		x	x

$$K_b = 10^{-PKb} \Rightarrow K_b = 10^{-4.74} \Rightarrow K_b = 10^{-5} \times 1.8$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} =$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.15 - x}$$ تهمل

$$x^2 = 0.27 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.6 \times 10^{-3} \Rightarrow x = 16 \times 10^{-4}$$

$$POH = -\log 16 \times 10^{-4} \Rightarrow POH = 4 - 1.2$$

$$POH = 2.8 \Rightarrow PH = 14 - 2.8$$

$PH = 11.2$ لمحلول الأمونيا لوحدها

ت3 - 14 / ما تركيز CH_3COOH في محلول يحوي إضافة إلى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 M إذا علمت أن قيمة PH المحلول كانت تساوي 4.31 ؟

Log^{-1} -0.43 = 0.37

علماً أن $K_a = 1.8\times10^{-5}$.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons \boxed{CH_3COO^-} + H^+$$
$$CH_3COONa \longrightarrow \boxed{CH_3COO^-} + Na^+$$

$$PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow 4.31 = -\log 1.8\times10^{-5} + \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$4.31 = +5 - \log 1.8 + \log\frac{0.3}{[acid]} \Rightarrow 4.31 = 5 - 0.26 + \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$4.310 - 4.74 = \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$-0.43 = \log\frac{0.3}{[acid]}$$

بقسمة الطرفين على log
Log^{-1} -0.43 = 0.37

$$0.37 = \frac{0.3}{[acid]} \Rightarrow [acid] = \frac{0.30}{0.37} = 0.81\ M$$

3 - 12 (أسئلة الفصل) أحسب كتلة ملح خلات الصوديوم (M = 82g/mole) اللازم إضافتها إلى لتر واحد من محلول 0.125 M حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة PH له تساوي 4.74 (ملاحظة : افتراض أن إضافة الملح لا تؤدي إلى تغير الحجم). علماً أن ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5}.

الحل: وزاري ٢٠١٤

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

ملاحظة: أذا طلب في السؤال ايجاد كتلة او عدد مولات فيجب أيجاد التركيز المولاري

$$PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$$

$$4.74 = -\log 1.8\times10^{-5} + \log\frac{[salt]}{0.125}$$

$$4.74 = 5 - 0.26 + \log\frac{[salt]}{0.125} \Rightarrow 4.74 = 4.74 + \log\frac{[salt]}{0.125}$$

$$0 = \log\frac{[salt]}{0.125} \Rightarrow \log(1) = \log\frac{[salt]}{0.125} \Rightarrow [salt] = 0.125\ M$$

$\log^{-1} 0 = 1$

$$m = M \times M \times V \Rightarrow m = 0.125 \times 82 \times 1 \Rightarrow \boxed{m = 10.25g}$$

3 – 18 (أسئلة الفصل) أحسب كتلة كلوريد الامونيوم (M = 53.5 g/mole) الواجب إضافتها إلى 500mL من محلول 0.15 M أمونيا لجعل قيمة PH المحلول تساوي 9.0 علماً أن ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}.   (Log^{-1} 0.26 = 1.8)

وزاري ٢٠١٤

الحل:

ملاحظة: أذا طلب في السؤال أيجاد كتلة او عدد مولات فيجب أيجاد التركيز المولاري

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

ايون مشترك (NH_4^+)

$PH = 9 \Rightarrow POH = 14 - 9 = 5$

$$POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$5 = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

$$5 = -0.26 + 5 + \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

$$5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

$$0.26 = \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

بقسمة الطرفين على log

Log^{-1} 0.26 = 1.8

$$1.8 = \frac{[NH_4Cl]}{[0.15]} \Rightarrow [NH_4Cl] = 0.15 \times 1.8$$

$[NH_4Cl] = 0.27$ M

$m = M \times M \times V \quad = 0.27 \times 53.5 \times 0.5$

m = 7.22g

((حالات خاصة في تكون الايون المشترك))

الحالة الاولى: عند تفاعل حامض قوي بتركيز قليل مع قاعدة ضعيفة بتركيز كبير سيتكون ايون مشترك لقاعدة ضعيفة وملحها وقانونه :

$$POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

3 – 6 (أسئلة الفصل) ما قيمة PH للمحلول المحضر من إضافة 10ml من HCl تراكيزه 0.1 M إلى 15ml من NH_3 تركيزه 0.1M علماً أن ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}.

ج/

نستخرج $[HCl] = 0.04$ ونستخرج $[NH_3] = 0.06$

نستخرج $[HCl]$ بعد المزج

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 10 = M_2 \times 25 \quad \Rightarrow \quad M_2 = \frac{10 \times 0.1}{25}\ 0.04\ M$$

نستخرج $[NH_3]$ بعد المزج

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 15 = M_2 \times 25 \quad \Rightarrow \quad M_2 = \frac{15 \times 0.1}{25}\ 0.06\ M$$

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

NH_3	HCl	NH_4Cl
0.06	0.04	0
-0.04	-0.04	+0.04
0.02	0	0.04

ايون مشترك

$$POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[NH_3]}$$

$$= \log 1.8 \times 10^{-5} + \log\frac{0.04}{0.02}$$

$$\log\frac{0.04}{0.02} \quad \log 2 \quad 0.3$$

$$POH = 4.74 + 0.3$$

$$POH = 5.04$$

$$PH = 14 - 5.04$$

$$PH = 8.96$$

الحالة الثالثة: عند تفاعل قاعدة قوية بتركيز قليل مع حامض ضعيف بتركيز كبير سيتكون ايون مشترك لحامض ضعيف وملحه وقانونه :

$$PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$$

3 - 22 (أسئلة الفصل) كم ستكون قيمة PH المحلول الناتج من مزج 20mL من 0.2M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50mL من 0.1M حامض الخليك CH_3COOH؟ علماً بأن $K_a\ (CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحل: نستخرج $[NaOH]$ بعد المزج

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$20 \times 0.2 = 70 \times M_2 \quad \Rightarrow \quad M_2 = \frac{20 \times 0.2}{70}\ 0.057\ M$$

نستخرج $[CH_3COOH]$ بعد المزج

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$50 \times 0.1 = 70 \times M_2 \Rightarrow M_2 = \frac{50 \times 0.1}{70}\ 0.071M$$

CH_3COOH	+ $NaOH$ ⟶	CH_3COONa	+ H_2O
0.071	0.057	0	0
-0.057	-0.057	+ 0.057	+ 0.057
0.014	0	0.057	يهمل لأنه ماء
ح ضعيف		ملح	

محلول ايون مشترك لحامض ضعيف وملحه

$$PH = PK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow PH = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{0.057}{0.014}$$

$$PH = (5 - 0.26) + \log 4 \Rightarrow PH = 4.74 + 0.6 \Rightarrow PH = 5.34$$

(3 – 6 أسئلة الفصل) ما قيمة PH لكل من المحاليل المحضرة من إضافة 10ml من HCl تراكيزه 0.1 M إلى :

١) 10ml من NaOH تركيزه 0.1M.

٢) 15ml من NaOH تركيزه 0.1 M.

نستخرج [HCl] بعد الإضافة

(1) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 20$

$M_2 = \frac{0.1 \times 10}{20} = 0.05\ M$ [HCl]

وبنفس الطريقة نجد تركيز [NaOH] فينتج 0.05 M

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

0.05 0.05 0.05

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

0.05 0.05 0.05

$[OH^-] = [H^+]$

$\therefore PH = 7$

نستخرج [HCl] بعد الإضافة

(2) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 10 = M_2 \times 25$

$M_2 = \frac{0.1 \times 10}{25} = 0.04\ M$

نستخرج [NaOH] بعد الإضافة

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 15 = M_2 \times 25$

$$M_2 = \frac{0.1 \times 15}{25} \Rightarrow M_2 = \frac{15}{250} = \frac{3}{50} = 0.06$$

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
0.04 0.04 0.04

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
0.06 0.06 0.06

$[OH^-] > [H^+]$

$[OH^-] = 0.06 - 0.04 = 0.02\ M$

$POH = -\log 2 \times 10^{-2} = 2 - 0.3 = 1.7$

$\therefore PH = 14 - 1.7 = 12.3$

مثال / **أحسب مقدار التغير في الاس الهيدروجيني بعد إضافة (1ml) من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه (10 M) إلى لتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم بتركيز (0.02 M) لكل منهما علماً أن $PK_a = 4.74$ وأن $\log 3 = 0.5$.**

الحل /

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

ايون مشترك

$$PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$$

$$PH = 4.74 + \log\frac{0.02}{0.02} \Rightarrow PH = 4.74$$

بعد الإضافة : نستخرج [HCl] الجديد

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \times 1 = M_2 \times 1000$$

$$M = 0.01$$

$$PH = PK_a + \log\frac{[salt] - [H^+]}{[acid] + [H^+]}$$

$$PH = 4.74 + \log\frac{0.02 - 0.01}{0.02 + 0.01}$$

$$PH = 4.74 + \log\frac{0.01}{0.03}$$

$PH = 4.74 + \log 1 - \text{Log } 3$

$PH = 4.74 + 0 - 0.5$

$PH = 4.24$

$\Delta PH = PH_{\text{بعد}} - PH_{\text{قبل}} \Rightarrow \Delta PH = 4.24 - 4.74 = -0.5$

ت3 - 15 / أحسب قيمة الاس الهيدروجيني (PH) (أ) للتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز (0.1 M) وكلوريد الامونيوم بتركيز (0.1 M) (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد إضافة 1ml من محلول H_2SO_4 بتركيز (10 M) ثم أحسب مقدار التغير الحاصل في قيمة PH وناقش النتيجة علماً أن $PK_b = 4.74$.

الحل:

(أ)

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \boxed{NH_4^+} + OH^-$$
$$NH_4Cl \longrightarrow \boxed{NH_4^+} + Cl^-$$

$$POH = PK_b + \log \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]}$$
$$= 4.74 + \log \frac{0.1}{0.1}$$
$$POH = 4.74$$
$$PH_1 = 14 - 4.74 = 9.26$$

(ب) نستخرج $[H_2SO_4]$ بعد الإضافة :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 1 \times 10 = M_2 \times 1000 \Rightarrow M_2 = 0.01\ M$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

0.01	0	0
0	0.02	0.01

$$POH = PK_b + \log \frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$$
$$POH = 4.74 + \log \frac{0.1+0.02}{0.1-0.02}$$
$$POH = 4.74 + \log \frac{0.12}{0.08} \Rightarrow POH = 4.74 + \log 3 - \log 2$$
$$POH = 4.74 + 0.48 - 0.3 \Rightarrow POH = 4.74 + 0.18 \Rightarrow POH = 4.92$$
$$PH = 14 - 4.92 \Rightarrow PH_2 = 9.08$$
$$\Delta PH = PH_2 - PH_1 \Rightarrow \Delta PH = 9.08 - 9.26$$
$$\Delta PH = -0.18$$

المناقشة : نلاحظ أن مقدار التغير في PH قليل أقل من (1) وهذا يتفق مع صفة المحول المنظم الذي يقاوم التغير الكبير في PH عند إضافة تراكيز قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية إليه.

3 - 13 (أسئلة الفصل) أ) ما قيمة الاس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز (HNO_2) $K_a\ (HNO_2) = 4.5 \times 10^{-4}$ بتركيز 0.12M ونتريت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز 0.15؟

ب) أحسب قيمة PH المحلول الناتج بعد إضافة 1.0g من هيدروكسيد الصوديوم (M = 40g/mole) إلى لتر واحد من محلول البفر.

وزاري ٢٠١٤

أ)

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$
$$NaNO_2 \longrightarrow Na^+ + NO_2^-$$
$$PH = PK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$$
$$PH = -\log 4.5 \times 10^{-4} + \log\frac{0.15}{0.12}$$
$$PH = 4 - 0.65 + \log 15 - \log 12 \Rightarrow PH = 3.35 + (1.176 - 1.079)$$
$$PH = 3.35 + 0.097 \Rightarrow PH = 3.447$$

ب)

$$[NaOH] = \frac{m}{M \times V_{(L)}}$$
$$[NaOH] = \frac{1}{40 \times 1} = 0.025\ M$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$0.025 \quad 0.025 \quad 0.025$$
$$PH = PK_a + \log\frac{[salt] + [OH^-]}{[acid] - [OH^-]}$$
$$= 3.35 + \log\frac{0.15 + 0.025}{0.12 - 0.025}$$
$$= 3.35 + \log\frac{0.175}{0.095}$$
$$= 3.35 + \log 175 - \log 95$$
$$= 3.35 + (2.243 - 1.977)$$
$$= 3.35 + 0.266$$
$$= 3.616$$

3 – 14 (أسئلة الفصل) إذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو PH = 9.0 من مزج NH_3 مع NH_4Cl، كم يجب أن تكون النسبة بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ؟ علماً أن $PK_b = 4.74$.

وزاري ٢٠١٤

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl$$

محلول ايون مشترك او بفر

$$PH = 9 \Rightarrow POH = 14 - PH \Rightarrow POH = 14 - 9 = 5$$
$$POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \Rightarrow 5 = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$
$$5 = 5 - \log 1.8 + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow 5 = (5 - 0.26) + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

بقسمة الطرفين على log

$$0.26 = \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow \log^{-1} 0.26 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\therefore 1.82 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

ت3 - 18 / قيمة $K_{sp} = 6.5\times10^{-9}$ لملح MgF_2 :

(أ) أحسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي.

(ب) أحسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول NaF تركيزه 0.1M ثم قارن النتيجتين.

$$MgF_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2F^-$$

$$\quad S \qquad 2S$$

علماً $\sqrt[3]{1.62} = 1.18$

$K_{sp} = [Mg^{2+}][F^-]^2$

$6.5 \times 10^{-9} = [S][2S]^2$

$6.5 \times 10^{-9} = [4S]^3$

$\frac{6.5}{4} \times 10^{-9} = \frac{4}{4} S^3$

$1.625 \times 10^{-9} = S^3$ بالجذر التكعيبي

$1.18 \times 10^{-3} = S$

$S = 1.18 \times 10^{-3}$ M

علل :واجب لماذا عند أضافة NaF الى المادة الشحيحة MgF_2 نلاحظ نقصان قابلية الذوبان وزيادة الترسيب (مع المعادلات)

ج:

$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2F^-$$

$$\quad S \qquad 2S$$

$$NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$$

$$0.1 \qquad 0.1 \qquad 0.1$$

$K_{sp} = [Mg^{2+}][F^-]^2$

$6.5 \times 10^{-9} = [S][\underline{2S} + 0.1]^2$

يهمل

$S = \frac{6.5 \times 10^{-9}}{10^{-2}} = 6.5 \times 10^{-7}$ M

* نلاحظ أن قابلية الذوبان لـ MgF_2 قد قلت بسبب تكون الأيون المشترك الذي يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الخلفي فتقل قابلية الذوبان ويزداد الترسيب.

3 – 15(أسئلة الفصل) ما ذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بأن $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ وما ذوبانيته بعد إضافة 1 ml من H_2SO_4 تركيزه 10M إلى لتر من المحلول المشبع منه.

الحل:

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{2-}$$

$$\qquad S \qquad S$$

$1.6 \times 10^{-10} = S^2 \quad \Rightarrow \quad S = 1.2 \times 10^{-5} M$

نستخرج $[H_2SO_4]$ بعد الإضافة

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$10 \times 1 = M_2 \times 1000$

$M_2 = 0.01\ M$

$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{2-}$ ايون

$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^{+} + SO_4^{-2}$ مشترك

0.01   0.02   0.01

$K_{sp} = [Ba^{+2}]\,[SO_4^{-2}]$

$1.6 \times 10^{-10} = S \times 10^{-2}$

$S = \frac{1.6\times10^{-10}}{10^{-2}} \quad \Rightarrow \quad S = 1.6 \times 10^{-8}\ M$

1.6×10^{-8} mol/L بوجود H_2SO_4

3 – 19 (أسئلة الفصل) **أحسب الذوبانية (mole/L) والذوبانية بدلالة (g/L) للملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 ($M = 314g/mole$ و $PK_{sp} = 4.92$) في :**

وزاري ٢٠١٤

أ) الماء النقي.   ب) محلول. 0.15 M كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4.

<u>الحل:</u> : (أ) <u>في الماء النقي</u>

$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + SO_4^{-2}$

$\quad\quad 2S \quad\quad S$

$K_{sp} = 10^{-PKsp}$

$K_{sp} = 10^{-4.92} \quad \Rightarrow \quad K_{sp} = 1.2 \times 10^{-5}$

$K_{sp} = [Ag^{+}]^2[SO_4^{-2}]^1 \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = (2S)^2\,(S)$

$4S^3 = 12 \times 10^{-6} \Rightarrow S^3 = 3 \times 10^{-6} \Rightarrow S = 1.4 \times 10^{-2}$

$\therefore S = 0.014\ M$ قابلية ذوبان Ag_2SO_4 في الماء النقي

$S\ (g/L) = S\ mol/L \times M \Rightarrow S = 0.014 \times 314 = 4.396\ g/L$

(ب) <u>بوجود 0.15M من K_2SO_4</u>

$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + \boxed{SO_4^{-2}}$$
$$\quad\quad 2S \quad\quad S$$
أيون مشترك
$$K_2SO_4 \longrightarrow 2K^+ + SO_4^{-2}$$
$$0.15 \quad\quad 2\times0.15 \quad\quad 0.15$$

$K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = [2S]^2\,[0.15]$

$4S^2 = \frac{12\times10^{-6}}{15\times10^{-2}} = 0.8 \times 10^{-4} \Rightarrow S^2 = \frac{0.8}{4} \times 10^{-4} = 2\times 10^{-5}$

$S^2 = 20 \times 10^{-6}$ بالجذر التربيعي $\Rightarrow$ $S = 4.47 \times 10^{-3}M$

$S(g/L) = M \times M \quad \Rightarrow \quad S\,(g/L) = 4.47 \times 10^{-3} \times 314$

$S(g/L) = 1.40358\ g/L$

3 – 21 (أسئلة الفصل) ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي 0.1M؟ إذا علمت أن $K_{sp}(BaCrO_4)= 1.2 \times 10^{-10}$.

الحل:

$$BaCrO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + CrO_4^{-2}$$
$$\quad\quad S \quad\quad S$$
$$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{+2} + 2Cl^-$$
$$\quad\quad 0.1 \quad\quad 0.2$$

$K_{sp} = [Ba^{+2}]\,[CrO_4]$

$1.2\times 10^{-10} = [0.1]\,[S] \quad \Rightarrow \quad S = \frac{1.2\times10^{-10}}{10^{-1}} = 1.2 \times 10^{-9}\ M$

مثال / أحسب الذوبانية المولارية لهيدروكسيد المغنيسيوم $Mg\,(OH)_2$، $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$ في محلول مائي ثبتت درجة حموضته عند قيمة $PH = 10.5$ علماً أن $\log^{-1} 0.5 = 3$.

الحل /

$POH = 14 – PH \quad \Rightarrow \quad POH = 14 – 10.5 = 3.5$

$\therefore\ [OH^-] = 10^{-POH} \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-3.5} \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = 3 \times 10^{-4}M$

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2OH^-$$
$$\quad\quad (s) \quad\quad 3\times10^{-4}$$

$K_{sp} = [Mg^{+2}][OH^-]^2$

$1.8 \times 10^{-11} = [S][3 \times 10^{-4}]^2$

$S = \frac{18\times10^{-12}}{9\times10^{-8}} \Rightarrow s = 2 \times 10^{-4}$ mol/L

ت 3 - 20 / أحسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ في محلول ثبتت حامضيته عند: (أ) $PH = 6$ (ب) $PH = 9$ إذا علمت أن $K_{sp}(Zn(OH)_2)$ يساوي 1.2×10^{-17} ثم ناقش النتائج. وزاري ٢٠١٣

(أ) $PH = 6 \Rightarrow POH = 14 - 6 \Rightarrow POH = 8$

$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-8}$ M

$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$

S 10^{-8}

$K_{sp} = [Zn^{2+}][OH^-]^2$

$1.2 \times 10^{-17} = S[10^{-8}]^2$

$S = \frac{1.2\times10^{-17}}{10^{-16}} = 1.2 \times 10^{-1}$ M $= 0.12$ M

(ب) $PH = 9 \Rightarrow POH = 14 - 9 \Rightarrow POH = 5$

$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-5}$ M

$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$

S 10^{-5}

$K_{sp} = [Zn^{2+}][OH^-]^2$

$1.2 \times 10^{-17} = S[10^{-5}]^2$

$S = \frac{1.2\times10^{-17}}{10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-7}$ M

علل: عند أضافة HCl زيادة بتركيز $[H^+]$ الى محلول المادة الشحيحة الذوبان $Zn(OH)_2$ نلاحظ زيادة الذوبانية

الحل:

المناقشة : نلاحظ أن قابلية الذوبان لـ $Zn(OH)_2$ في المحلول (أ) أكبر لأن وجود محلول PH له = 6 يعني وجود زيادة من $[H^+]$ والذي يتفاعل مع $[OH^-]$ متحولاً إلى ماء مما يؤدي إلى زيادة في تفكك $Zn(OH)_2$ فتزداد قابلية ذوبانه. أما المحلول (ب) فإن PH له = 9 وهذا يعني الوسط قاعدي أي زيادة $[OH^-]$ والتي تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل العكسي لمحلول $Zn(OH)_2$ مما يؤدي إلى انخفاض في قابلية الذوبان وبسبب تأثير الايون المشترك.

ت3 - 18 / ماهي أقل دالة حامضية (PH) لمحلول يحوي أيون الحديد (III) بتركيز يساوي 2×10^{-10}M، والتي إذا تم الوصول إليها أو تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول، علماً أن K_{sp} لـ $Fe(OH)_3$ يساوي 5×10^{-38}.

وزاري ٢٠١٤

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$

2×10^{-10} y

$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$

$5\times10^{-38} = 2 \times 10^{-10} \quad [OH^-]^3$

$[OH^-]^3 = \frac{5\times10^{-38}}{2\times10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-28}$

$[OH^-]^3 = 0.250 \times 10^{-27}$ بالجذر التكعيبي

علماً $\sqrt[3]{0.25} = 0.6$

$[OH^-] = 0.6 \times 10^{-9}$

$[OH^-] = 6 \times 10^{-10}$

$POH = -\log [OH^-]$

$= -\log 6 \times 10^{-10}$

$= 10 - \log 6$

$= 10 - 0.8$

$POH = 9.2$

$PH = 14 - 9.2$

$PH = 4.8$

<u>س كتاب /</u> ان تركيز ايون الكالسيوم في بلازما الدم يساوي 0.1g/L فإذا كان تركيز ايون الاوكزالات فيه يساوي 1×10^{-7}M هل تتوقع أن يترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 علماً أن ($PK_{sp} = 8.64$) وأن الكتلة الذرية لـ Ca = 40 g/mol علماً أن $\log^{-1} 0.36 = 2.3$.

وزاري ٢٠١٤

$[Ca^{+2}] = \frac{(s)g/L}{M} = \frac{0.1}{40} = 25 \times 10^{-4}M$

$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{+2} + C_2O_4^{2-}$

<u>نستخرج الحاصل الايوني</u>

الحاصل الايوني = $[Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}]$

= $[25\times10^{-4}][1\times10^{-7}]$

الحاصل الايوني = 25×10^{-11}

<u>نستخرج K_{sp} من PK_{sp}</u>

$K_{sp} = 10^{-PK_{sp}} = 10^{-8.64}$

$K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$

بما أن الحاصل الايوني > K_{sp} ∴ **لا يحصل ترسيب**

عرف ماياتي

((الحوامض الضعيفة أحادية البروتون HX)) أو ((HA))

هي الحوامض التي تحتوي جزيئة كل فرد منها على ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين في محلولها المائي.

الحوامض متعددة البروتون أو (متعددة القاعدية) وزاري ٢٠١٣

هي الحوامض التي كل فرد فيها يحتوي في الجزيء له أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين مثل H_2S و $H_2C_2O_4$ و H_3PO_4، H_2SO_3

التأين الذاتي للماء : هو تفاعل ينتقل فيه بروتون من جزئ ماء الى جزئ أخر ويكون ناتج هذه العملية في الماء النقي تكون أعداد متساوية من أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيد OH^-

التمذوب : يمثل تفاعل المادة مع المذيب المستعمل لإذابتها.

التحلل المائي : يمثل تفاعل المادة المذابة مع الماء والتحلل المائي للملح يقصد به تفاعل أحد الايونات الناتجة من تفكك الملح أو كلاهما مع الماء لتكوين حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة أو كلاهما.

الأيون المشترك :

هو أحد الايونات الناتجة من تفكك الكتروليت قوي يشبه أحد الايونات الناتجة من تفكك الكتروليت ضعيف.

الكتروليت ضعيف $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$

الكتروليت قوي $NaX \rightarrow Na^+ + X^-$

أيون مشترك

المحلول المنظم (محلول البفر) : Buffor solution وزاري ٢٠١٤

هو المحلول الذي له القابلية على مقاومة التغير الكبير في قيمة PH المحلول عند إضافة تراكيز قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية إليه. مثل ١- دم الإنسان. ٢- ماء البحر.

٣- محلول متكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم.

ثابت حاصل الذوبان Ksp :

يمثل حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات الناتجة من تفكك مركب شحيح الذوبان عند حالة الاتزان في المحلول المائي المشبع له كل مرفوع إلى اس يساوي عدد مولات ذلك الايون في المعادلة الكيميائية الموزونة.

$PbSO_{4\,(s)} \rightleftharpoons pb_{(aq)}^{+2} + so_{4(aq)}^{-2}$

$K(sp) = [pb^{+2}]\,[so_4^{-2}]$

قابلية الذوبان: بصورة عامة ((تمثل عدد مولات أو غرامات المادة المذابة واللازمة لإشباع لتر واحد من المحلول لذلك وحدتها g/L أو mol/L.

علل / تقل قيمة ثابت التفكك لحامض متعدد البروتون بتقدم مراحل تفككه، أي $K_{a2} < K_{a1}$.

علل/ لماذا Ka للحامض متعدد البروتون للمرحلة الأولى أكبر من Ka في المرحلة الثانية

علل/ Ka للحامض متعدد البروتون يقل بزيادة مراحل التفكك

ج / لأن عملية التفكك في المرحلة الأولى تكون سهلة حيث ينفصل H^+ من جزيئة متعادلة أما في المرحلة الثانية فإن H^+ ينفصل من أيون (جذر) سالب لذلك عملية التفكك هذه تواجه مقاومة شديدة من قوى التجاذب الكهربائية بين الشحنتين المختلفتين.

علل / تزداد درجة تفكك الالكتروليت الضعيف عند تخفيفه. وزاري ٢٠١٣

ج: لانه عند التخفيف سوف تقل عدد أجزاء المذاب في وحدة الحجم ولازالة هذا التأثير وحسب قاعدة لوشاتليه فان المذاب يزيد من تفككه لذلك ستزداد نسبة عدد أجزائه في وحدة الحجم الجديد فتزداد درجة التفكك

علل / يكون تأثير محلول NaCl على الدلائل الكيميائية متعادل. وزاري ٢٠١٤

علل/ تكون المحاليل المائية لاملاح الحوامض القوية والقواعد القوية متعادلة

ج / لأن NaCl ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية يتفكك في الماء كما يلي :

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$$

ح قرين ضعيف   ق قرينة ضعيفة

وأن كل من Cl^- و Na^+ قرائن ضعيفة لا تتفاعل مع الماء بشكل ملحوظ لذلك لا يتغير $[H^+]$ و $[OH^-]$ والناتج من تفكك الماء $(H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-)$ وأن $[H^+] = 10^{-7}$ M.

$\therefore PH = 7$ والمحلول متعادل.

علل / محلول ملح يوديد البوتاسيوم لا يتحلل مائيا.

ج / لأن ملح يوديد البوتاسيوم مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية يتفكك في الماء كما يلي :

$$KI \xrightarrow{H_2O} K^+ + I^-$$

ح قرين ضعيف   ق قرينة ضعيفة

وأن كل من I^- و K^+ قرائن ضعيفة لا تتفاعل مع الماء أي لا تتحلل مائياً بشكل ملحوظ

علل / PH للمحلول الملحي لـ $(NH_4Cl) < 7$ أو تأثير محلول ملح كلوريد الامونيوم على الدلائل الكيميائية حامضي. وزاري ٢٠١٤

ج/ بما أن ملح NH_4Cl مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة فعند ذوبان الملح في الماء يتفكك بشكل تام وكما يلي :

$$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$

ح.قرين قوي   ق.قرينة ضعيفة

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$\longrightarrow$ يزاح موقع الاتزان

$\uparrow\downarrow$

$$NH_3 + H_2O$$

لذلك يصبح $[H^+] > [OH^-]$ فتظهر الصفة الحامضية أي $7 > PH$

علل / يكون تأثير ملح خلات الامونيوم متعادل على الدلائل الكيميائية.

ج / لأن CH_3COONH_4 ملح مشتق من ق ضعيفة وحامض ضعيف يتفكك في الماء كما يلي :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$

ق قرينة قوية   حامض قرين قوي

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + OH^-$$

ق قرينة قوية

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

بما أن ثوابت تفكك الامونيا وحامض الخليك متساوية فإن $[H^+] = [OH^-]$ في المحلول لذلك يكون المحلول متعادل و $PH = 7$

علل / عند إضافة KCN إلى محلول حامض HCN نلاحظ نقصان الحامضية وزيادة PH وانخفاض درجة تأين الحامض.

ج / بسبب تكون الايون المشترك الذي يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل العكسي وحسب قاعدة لو شاتلية فيقل $[H^+]$ فتقل الحامضية وتزداد PH وتقل درجة التأين للحامض.

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + \boxed{CN^-}$$

$$KCN \rightarrow K^+ + \boxed{CN^-}$$

ايون مشترك

علل / عند إضافة NH_4Cl إلى محلول NH_3 نلاحظ نقصان القاعدية ونقصان PH المحلول وتزداد POH وتقل درجة التأين.

ج / بسبب تكون الايون المشترك الذي يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل العكسي وحسب قاعدة لو شاتلية فيقل $[OH^-]$ فلذلك تقل القاعدية وتقل PH وتزداد POH المحلول، وتقل درجة تأين القاعدة الضعيفة.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \boxed{NH_4^+} + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow \boxed{NH_4^+} + Cl^-$$

ايون مشترك

س / علل / عند إضافة كمية قليلة من حامض HCl إلى المحلول المتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم نلاحظ يحافظ المحلول على اسه الهيدروجيني.

الجواب :

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

لأنه عند إضافة HCl إلى المحلول سينفك هذا الحامض بصورة تامة وبذلك يزداد $[H^+]$ في المحلول ولإزالة هذا التأثير وحسب قاعدة لوشاتليه فإن التفاعل المتوازن سينحرف نحو اليسار مقللاً من $[H^+]$ ومحافظاً على الاس الهيدروجيني للمحلول.

س / علل / عند إضافة كمية قليلة من NaOH إلى المحلول المتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم نلاحظ أن المحلول يحافظ على اسه الهيدروجيني.

الحل / لأنه عند إضافة NaOH إلى المحلول ستتفكك NaOH بصورة تامة وأن OH^- الناتج من تفكك القاعدة سيتفاعل مع H^+ الناتج من تفكك الحامض ويتكون الماء وللتعويض عن النقص الحاصل في H^+ فإن الحامض الضعيف سيزيد من تفككه وبذلك يحافظ المحلول على اسه الهيدروجيني

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

علل: لماذا عند أضافة KIO3 الى المادة الشحيحة $Ba(IO_3)_2$ نلاحظ نقصان قابلية الذوبان وزيادة الترسيب

$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{+2} + 2IO_3^{-1}$

s 2s أيون مشترك

$KIO_3 \longrightarrow K^+ + IO_3^-$

بسبب تكون الايون المشترك الذي أدى إلى زيادة سرعة التفاعل العكسي فقلت قابلية الذوبان وزاد الترسيب.

علل : لماذا عند أضافة NaF الى المادة الشحيحة MgF_2 نلاحظ نقصان قابلية الذوبان وزيادة الترسيب (مع المعادلات)

$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2F^-$

S 2S

$NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$

بسبب تكون الايون المشترك الذي أدى إلى زيادة سرعة التفاعل العكسي فقلت قابلية الذوبان وزاد الترسيب.

الصفات المميزة للالكتروليتات : وزاري ٢٠١٤

١- قابليتها على إيصال التيار الكهربائي في محاليلها أو منصهراتها.

٢- محاليلها تكون متعادلة كهربائياً أي محصلة الشحنة الكهربائية فيها تساوي صفر.

٣- عند ذوبان الالكتروليتات في مذيب مستقطب كالماء، فإن محلولها سوف يتضمن أيونات موجبة و سالبة

٤- تعتمد قابلية المحلول الالكتروليتي للتوصيل الكهربائي على ١- طبيعة الأيونات المكونة له وعلى ٢- تركيز الأيونات فيه ٣- وعلى درجة حرارة المحلول.

وزاري ٢٠١٣

س: أكتب معادلات تاين حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$$ (مرحلة أولى)

حامض الأوكزاليك

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.37 \times 10^{-2}$$

$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{-2}$$ (مرحلة ثانية)

$$Ka_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.1 \times 10^{-5}$$

أهمية الايون المشترك :

١- عند إضافته إلى محلول الحامض الضعيف يقلل من الحامضية ويزيد من PH المحلول ويقلل من درجة تأين الحامض.

٢- عند إضافته إلى محلول القاعدة الضعيفة يقلل من القاعدية ويقلل من PH المحلول ويقلل من درجة تأين القاعدة الضعيفة.

٣- يدخل في عمل المحاليل المنظمة (البفر) للسيطرة على PH المحلول.

٤- عند إضافته إلى الملح الشحيح الذوبان يقلل من قابلية الذوبان له ويزيد من ترسيبه.

س واجب: ما تأثير زيادة درجة الحرارة على مادة شحيحة الذوبان

وفي الواقع العملي تزداد ذوبانية معظم المواد الشحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة إلى أخرى.

الفصل الرابع

الكيمياء الكهربائية

$$E^0_{(cell)} = E^0_{anode} + E^0_{cathode}$$

$$\therefore \Delta G = - n F E$$

$$\Delta G° = - n F E°$$

حيث $\Delta G°$ تمثل طاقة كبس الحرة القياسية ، n تمثل عدد مولات الإلكترونات.

F = الفاراداي ويساوي 96500 c/mol ، E^0_{cell} = جهد الخلية القياسي.

أما عند 25c° فتصبح العلاقة بين ثابت الاتزان للتفاعل العام للخلية وجهد الخلية القياسي

$$E^0_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln Keq$$

معادلة نيرنست

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.026}{n} InQ$$

عند 25 C

حيث E_{cell} = جهد الخلية غير القياسي ، $E°_{cell}$ = جهد الخلية القياسي

Q = حاصل التفاعل (تراكيز ايونات النواتج على تراكيز المتفاعلات) & n تساوي عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة

س / متى تصبح $E^0_{cell} = E_{cell}$

ج / عندما Q=1 فإن قيمة InQ = صفر فيصبح الحد الثاني من معادلة نيرنست = 0 لذلك تكون

Ln 1 = 0

$E_{cell} = E^0_{cell}$

* **تركيز العنصر الحر = 1 مثل $[Cl_2]$ = 1 ، [Al] = 1 عند تطبيق معادلة نيرنست.**

* يرمز للتيار الكهربائي (I) ووحدته أمبير ويرمز لهذه الوحدة (A).

* يرمز للشحنة الكهربائية بالرمز Q ووحدتها الكولوم ويرمز لهذه الوحدة بالرمز (C).

Q (c) = I (A) × t (s) الشحنة الكهربائية بالكولوم (عدد الكولومات)

((القوانين الرياضية التي تحل بها مسائل التحليل الكهربائي))

1) $Q\,(c) = I(A) \times t\,(s)$

2) $Q\,(mole.\ e^-) = \dfrac{I \times t\,(s)}{96500}$ ← ثابت فاراداي

3) $Q\,(mole.\ e^-) = n$ (متحررة أو ذائبة أو مترسبة) × عدد مولات e^- المفقودة أو المكتسبة

4) $Q\,(mole.\ e^-) = \dfrac{\text{عدد الذرات أو الجزيئات المتحررة}}{6.02 \times 10^{23}}$ × عدد مولات e^- المفقودة أو المكتسبة

5) $Q\,(mole.\ e^-) = \dfrac{\text{حجم الغاز المتحرر باللتر } (S.T.P)}{22.4\ L}$ × عدد مولات e^- المفقودة أو المكتسبة

6) $Q\,(mole.\ e^-) = \dfrac{\text{الكتلة المترسبة أو الذائبة } m}{\text{الكتلة المولية } M}$ × عدد مولات e^- المفقودة أو المكتسبة

7) $Q\,(mole.\ e^-) = \dfrac{\text{عدد الإلكترونات المارة}}{6.02 \times 10^{23}}$ ← عدد أوفوكادرو

في حالة الفلزات فان عدد مولات e^- المفقودة أو المكتسبة = التكافؤ

في حالة الغازات فان عدد مولات e^- المفقودة أو المكتسبة = التكافؤ × 2

تمرين (4-4) **خلية تتكون من قطب الهيدروجين كانود وقطب النحاس ككاثود فاذا كان فرق الجهد المقاس لهذه الخلية يساوي 0.337 V احسب الجهد القياسي للنحاس**

ج:

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E°_{anode} = 0.0\ V$

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E°_{cathode} = \ ?$

$E^0_{(cell)} = E^0_{anode} + E^0_{cathode} \rightarrow 0.337\ V = 0.0 + E^0_{cathode}$

$E^0_{cathode} = 0.337\ V$

تمرين (4−5) **أحسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1M من نترات الكادميوم وقطب الكروم المغمور في 1M من نترات الكروم اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية**

$E°\ Cd^{+2} / Cd = -0.40\ V$ و $E°\ Cr^{+2} / Cr = -0.74\ V$

الحل: نختار قطب الكادميوم Cd كاثود ان له أكبر جهد اختزال والكروم Cr انود لان له اصغر جهد اختزال وتقلب الاشارة

تأكسد $Cr \rightarrow Cr^{+2} + 2e^-$ $E^0_{anode} = +0.74\ V$

اختزال $Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd$ $E^0_{cathode} = -0.40V$

التفاعل العام للخلية $Cr + Cd^{+2} \rightarrow Cr^{+2} + Cd$

$E^0_{(cell)} = E^0_{anode} + E^0_{cathode} \rightarrow E^0_{(cell)} = 0.74 + (-0.40)$

$E^0_{(cell)} = +0.34\ V$

س4 - 13 (أسئلة الفصل)// هل يجري تفاعل الخلية المعبر عنها أدناه تلقائياً أم لا؟ علماً أن جهود الاختزال القياسية $E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0.77V$ و $E_{Br2/Br^-} = +1.07V$

$$Pt \mid Fe^{+2}\ (1M);\ Fe^{+3}\ (1M) \parallel Br^-\ (1M) \mid Br_2\ (1\ atm) \mid Pt$$

$2(Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + 1e^-)$ $E°_{anode} = -0.77\ V$

$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ $E°_{cathode} = 1.07\ V$

بالجمع

$2\ Fe^{+2} + Br_2 \rightarrow 2\ Fe^{+3} + 2Br^-$ $E°_{cell} = 0.30\ V$

بما أن جهد الخلية القياسي موجب ∴ التفاعل تلقائي ويمكن أن يجري.

4 - 28 (أسئلة الفصل): للخلية الآتية :

$$Al \mid Al^{+3}\ (1M) \parallel Cd^{+2}\ (1M) \mid Cd$$

إذا علمت أن جهد الخلية القياسي يساوي (1.26V) وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي $E_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40V$. أحسب جهد الاختزال القياسي للألمنيوم؟

$2(Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-)$ $E°_{Anode} = ?$

$3(Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd)$ $E°_{cathode} = -0.40\ V$

بالجمع

$2Al + 3Cd^{+2} \rightarrow 2Al^{+3} + 3Cd$ $E°_{cell} = 1.26\ V$

$E°_{cell} = E°_{anode} + E°_{cathode}$

$1.26 = E°_{cell} + (-0.40)$

$E°_{anode} = 1.26 + 0.40 \Rightarrow E°_{oxd} = 1.66\ V$

$\therefore E°_{Al^{+3}/Al} = -1.66V$

س 17 (أسئلة الفصل)// هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس في إناء من النيكل أم لا يمكن ذلك؟ بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً أن جهود الاختزال القياسية :

$E^0_{Ni^{+2}/Ni} = -0.24\ V$, $E^0_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34V$

$Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + 2e^-$ $E^0_{anode} = +0.24V$

$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ $E^0_{cathode} = +0.34V$

$Ni + Cu^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Cu$ $E^0_{cell} = 0.58V$

بما أن جهد الخلية القياسي موجب.
∴ التفاعل تلقائي ولا يمكن حفظه.

تمرين (4-8) هل بامكان محلول HCl أذابة فلز الفضة الموجودة في محلول يحتوي على أيون الفضة Ag^+ بتركيز 1M للخلية التالية علماً ان جهد الاختزال للفضة $Ag^+ = 0.80$ V

$$Ag \mid Ag^{+1}(1M) \parallel H^{+1}(1M) \mid H_2\,(1atm) \mid Pt$$

الحل: من خلال كتابة الخلية المعطاة يمكن معرفة انصاف الخلية

$2 \times (Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^-)$ $E^0_{anode} = -0.80$ V
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2)$ $E^0_{cathode} = 0.0$ V

$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^-)$ $E^0_{anode} = -0.80$ V
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2)$ $E^0_{cathode} = 0.0$ V

$2Ag + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2$

$E^0_{(cell)} = E^0_{anode} + E^0_{cathode} \rightarrow E^0_{(cell)} = -0.80 + (0.0)$

$E^0_{(cell)} = -0.80$ V   **بما ان جهد الخلية سالب فان التفاعل لايتم تلقائياً اي HCl لا يذيب الفضة**

س٢٠ (أسئلة الفصل) / لماذا يكون جهد الخلية الكلفانية موجب؟

ج / لكي يكون التفاعل تلقائي يجب أن يكون جهد الخلية موجب ولكي تكون إشارة ΔG سالبة حيث العلاقة بينهما :

$\Delta G = -nFE$

تمرين (4−10) لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة 25 C°

$2Fe^{+3} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{+2} + I_2$ علماً ان $E^0\, I_2/I^- = +0.53$ V, $E^0\, Fe^{+3}/Fe^{+2} = 0.77$ V

أحسب أ− جهد الخلية القياسي   ب− طاقة كبس الحرة القياسية   ج− ثابت الاتزان

(علماً) $In^{-1}18.46 = 1 \times 10^8$

الحل:

الحديد يعاني الاختزال واليود يعاني تأكسد

$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ $E^0_{anode} = -0.53$ V
$2(Fe^{+3} + 1e^- \longrightarrow Fe^{+2})$ $E^0_{cathode} = +0.77$ V

بالجمع

$2Fe^{+3} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{+2} + I_2$

$E^0_{(cell)} = E^0_{anode} + E^0_{cathode} \rightarrow E^0_{(cell)} = (-0.53) + (+0.77)$

$E^0_{(cell)} = 0.24$ V

$\Delta G° = -n\,F\,E^0 \Rightarrow \Delta G° = -\,2 \times 96500 \times 0.24$

$\Delta G° = -46320$ J/ mol

$E^0_{cell} = \frac{0.026}{n}\ \ln K_{eq}$

$0.24 = \frac{0.026}{2}\ \ln K_{eq}$

$\ln K_{eq} = \frac{0.24}{0.013} = 18.46$

$\ln K_{eq} = 18.46 \longrightarrow \therefore K_{eq} = 1\times 10^8$

٤ - ٣٧ (أسئلة الفصل) أحسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي :

$Sn_{(s)} + Pb^{+2}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}_{(aq)} + Pb_{(s)}$

علما أن جهود الاختزال القياسية $E_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14V$ و $E_{Pb^{+2}/Pb} = -0.13V$.

علماً $\ln^{-1} 0.7692 = 2.16$

$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^-$ $\qquad E°_{anode} = +0.14$ V

$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb$ $\qquad E°_{cathode} = -0.13$ V

بالجمع

$Sn + Pb^{+2} \rightarrow Sn^{+2} + Pb$ $\qquad E°_{cell} = 0.01$ V

$E° = \frac{0.026}{2}\ \ln K_{eq}$

$0.01 = \frac{0.026}{2}\ \ln K_{eq}$

$0.01 = 0.013\ \ln K_{eq} \Rightarrow \ln K_{eq} = \frac{0.01}{0.013}$

$\ln K_{eq} = 0.7692$

$K_{eq} = 2.16$

4 - 8 (أسئلة الفصل) أحسب E_{cell} للخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{+2} و SHE. إذا كان $[Zn^{+2}] = 0.45$ و $P_{H2} = 1$ atm و $[H^+] = 1.8$. إذا علمت أن جهد الاختزال القياسي $E_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76V$.

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ $\qquad E°_{anode} = 0.76$ V

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\qquad E°_{cathod} = 0$ V

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$ $\qquad E°_{cell} = 0.76$ V

$E = E° - \frac{0.026}{n}\ \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$

$= 0.76 - \frac{0.026}{2}\ \ln \frac{0.45}{[1.8]^2}$

$= 0.76 - 0.013\ \ln \frac{0.45}{3.24}$

$= 0.76 - 0.013\ \ln 0.138888$

$= 0.76 - [0.013 \times (-1.974)]$

$= 0.760 + 0.025$

$= 0.785 \longrightarrow E \cong 0.79$ V

س4 - 14 (أسئلة الفصل)// أحسب جهد قطب غاز H_2 في 25c° وضغط 1atm إذا علمت أن PH المحلول الإلكروليتي للقطب يساوي (1) ؟

ملاحظة : عندما يطلب في السؤال حساب جهد قطب ولم يحدده فيعني حساب جهد الاختزال.

الحل /

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$[H^+] = 10^{-PH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-1}M$

$E = E° - \frac{0.026}{n} \ In \frac{1}{[H^+]^2}$

$E = 0 - \frac{0.026}{2} \ In \frac{1}{[10^{-1}]^2}$

$= - 0.013 \ In \ 100$

$= - 0.013 \ In \ 10^2$

$= - 0.013 \times 2 \times 2.3 \rightarrow = - 0.0598 \ V$

4 - 21 (أسئلة الفصل) أحسب تركيز أيونات الخارصين في محلول قطب الخارصين إذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي (-0.82V) وجهد اختزاله القياسي $E_{Zn^{+2}/Zn}$ = -0.76V.

الحل:

$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$

$E = E° - \frac{0.026}{n} \ In \frac{1}{[Zn^{+2}]}$

$-0.82 = -0.76 - \frac{0.026}{2} \ In \frac{1}{[Zn^{+2}]} \Rightarrow 0.06 = - 0.013 \ In \frac{1}{[Zn^{+2}]}$

$\frac{-0.06}{-0.013} = In \frac{1}{[Zn^{+2}]} \Rightarrow 4.6 = In \frac{1}{[Zn^{+2}]} \Rightarrow In \ 100 = In \frac{1}{[Zn^{+2}]}$

$[Zn^{+2}] = 0.01 \ M$

4 – 7 (أسئلة الفصل) واجب أحسب $E°_{cell}$ و E_{cell} و ΔG لتفاعلات الخلايا الآتية :

$3Zn_{(s)} + 2Cr^{+3}_{(aq)} \rightarrow 3Zn^{+2}_{(aq)} + 2Cr_{(s)}$

$[Cr^{+3}] = 0.01$ و $[Zn^{+2}] = 0.001M$

إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية $E°_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76V$ و $E_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74V$.

الحل/ -40530J/mol, + 0.07V, + 0.02V

4 - 22 (أسئلة الفصل) احسب جهد خلية دانيال إذا علمت أن تركيز كبريتات الخارصين (0.1M) وتركيز كبريتات النحاس (0.01M) في درجة 25C. وأن الجهد القياسي للخلية يساوي (1.10V)؟

الحل:

انود $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ تأكسد

كاثود $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ اختزال

$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ $E°_{cell} = 1.1V$

$$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.1}{0.01}$$
$$= 1.1 - 0.013 \ln 10$$
$$= 1.1 - 0.013 \times 2.3$$
$$= 1.10 - 0.03$$
$$= 1.07 \text{ V}$$

4 - 26 (أسئلة الفصل) **ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة 25C علما أن $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$ وأن التفاعل العام لهذه الخلية :**

$$2H^+_{(aq)\ (1M)} + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}_{(aq)\ (0.01M)}$$

الحل:

$$E° = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$
$$E° = \frac{0.026}{2} \ln 2.3 \times 10^4$$
$$= 0.013 \times (4 \ln 10 + \ln 2.3)$$
$$= 0.013 \times (4 \times 2.3 + 0.833)$$
$$E° = 0.013 \times (10.033) = 0.130429$$
$$E = E° - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Pb^{+2}]}{[H^+]^2}$$
$$= 0.13043 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.01}{(1)^2}$$
$$= 0.13043 - (0.013 \times -4.6)$$
$$= 0.13043 + 0.0598$$
$$= 0.19023$$
$$\Delta G = -nEF \rightarrow = -2 \times 96500 \times 0.19023 \rightarrow = -36714.39 \text{ J/mol}$$

4 - 29 (أسئلة الفصل) **خلية كلفانية في درجة 25C أحد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والآخر قطب النيكل تركيز أيوناته فيه 0.01M؟ أحسب الاس الهيدروجيني (PH) لمحلول قطب الهيدروجين إذا علمت أن مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية -48.25KJ/mol وأن جهد اختزال قطب النيكل القياسي -0.25V؟**

الحل:

$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^-$ $\qquad E^0_{anode} = +0.25V$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\qquad E^0_{cath} = +0.0V$

بالجمع

$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$ $\qquad E^0_{cell} = 0.25V$

$\Delta G = -nFE$

$-48.25 \times 1000 = -2 \times 96500\ E_{cell}$

$E = \frac{-48250}{-193000}$

$E_{cell} = 0.25\ V$

$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^+]^2}$

$0.25 = 0.25 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[H^+]^2}$

$0 = -0.013 \ln \frac{0.01}{[H^+]^2}$

$\frac{0}{-0.013} = \ln \frac{0.01}{[H^+]^2}$

$0 = \ln \frac{0.01}{[H^+]^2}$

$\ln 1 = \ln \frac{0.01}{[H^+]^2}$

$[H^+]^2 = \frac{0.01}{1}$

$[H^+]^2 = 0.01$ بجذر الطرفين

$[H^+] = 0.1$

$PH = -\log 10^{-1} \longrightarrow PH = 1$

س 4 - 30 من الاسئلة / الخلية الآتية :

$Sn | Sn^{+2}\ (?M) || Ag^+\ (1M) | Ag$

إذا علمت أن جهد الخلية عند 25c° يساوي 0.9992V جد تركيز أيونات القصدير (Sn^{+2}) في محلول القطب علماً أن قطب الفضة في ظروف قياسية وجهود الاختزال القياسية $E^0_{Sn+2/Sn} = -0.14V$ ، $E^0_{Ag+/Ag} = +0.80V$

الحل /

$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^-$ $\qquad E^0_{Oxd} = +0.14V$

$2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$ $\qquad E^0_{Red} = +0.80V$

بالجمع

$Sn + 2Ag^+ \rightarrow Sn^{+2} + 2Ag$ $\qquad E^0_{cell} = 0.94V$

$$E = E^0 - \frac{0.026V}{n} \text{In} \frac{[Sn^{+2}]}{[Ag^+]^2}$$

$$0.9992 = 0.94 - \frac{0.026}{2} \text{In} \frac{[Sn^{+2}]}{[1]^2}$$

$$0.9992 - 0.94 = -0.013 \text{ In } [Sn^{+2}]$$

$$0.0592 = -0.013 \text{ In } [Sn^{+2}]$$

$$-4.5538 = \text{In } [Sn^{+2}]$$

$$[Sn^{+2}] = 0.01M$$

4 - 39 (أسئلة الفصل) خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فانخفض جهد القطب بمقدار (0.0592 V) عن جهده القياسي. أحسب تركيز أيونات القطب حينئذ.

الحل /

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$$

نفرض جهد الاختزال القياسي لقطب النحاس = y

∴ جهد الاختزال لقطب النحاس غير القياسي = y – 0.0592

$$E = E° - \frac{0.026}{n} \text{In} \frac{[Cu]}{[Cu^{+2}]}$$

$$Y - 0.0592 = y - \frac{0.026}{2} \text{In} \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$\text{In} \frac{1}{[Cu^{+2}]} = \frac{-0.0592}{-0.013}$$

$$\text{In} \frac{1}{[Cu^{+2}]} = 4.6$$

$$\text{In} \frac{1}{[Cu^{+2}]} = \text{In } 100$$

$$[Cu^{+2}] = \frac{1}{100}$$

$$[Cu^{+2}] = 0.01M.$$

4 - 40 (أسئلة الفصل) / إذا علمت أن جهود الاختزال القياسية لـ $E_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76$ V و $E_{Ag^{+1}/Ag} = 0.8$ V **أجب ما يأتي :**

١– ماذا تتوقع إذا علمت خلية فولتائية تحتوي على لوحي من الخارصين والفضة في محاليل الكتروليتاتهم تركيز كل منها 1M، أي من القطبين يذوب وأي من أيونات محاليل القطب تترسب ولماذا؟.

٢– ما قيمة الطاقة الحرة الخلية الفولتائية المتكونة من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضة الذي محلوله بتركيز 0.1M.

الحل /

١) بما أن جهد الاختزال القياسي لقطب الفضة أكبر

∴ سيكون قطب الفضة كاثود وتحصل به عملية ترسيب (اختزال) وسيكون قطب الخارصين أنود وتحصل به عملية تأكسد (ذوبان)

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ $E°_{anode} = 0.76\ V$

$2(Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag)$ $E°_{cathode} = 0.8\ V$

بالجمع

$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2Ag$ $E°_{cell} = 1.56\ V$

بما أن جهد الخلية موجب

∴ التفاعل تلقائي لذلك يذوب لوح الخارصين وتترسب أيونات الفضة بشكل فضة.

٢) نحسب جهد الخلية القياسي $E°_{cell}$ وكما سبق في النقطة (١) ثم نحسب E_{Cell} ثم نحسب ΔG

ملاحظة : In 100 = 4.6

$$E = E° - \frac{0.026}{n}\ \text{In}\ \frac{[Zn^{+2}]}{[Ag^+]^2}$$

$$E = 1.56 - \frac{0.026}{2}\ \text{In}\ \frac{1}{(10^{-1})^2}$$

$$E = 1.56 - (0.013 \times 4.6)$$

$$= 1.56 - 0.0598$$

$$E = 1.5002\ V$$

$$\Delta G = -\ nFE$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \times 1.5002$$

$$\Delta G = -\ 289538.6\ J$$

(مثال 4-9) / لتفاعل نصف الخلية الآتي :

$$\mathbf{Mg^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg}$$

أحسب عدد غرامات Mg التي يمكن انتاجها من فلز المغنيسيوم عند إمرار تيار شدته (25A) لفترة ساعة واحدة (1 hr) علماً أن الكتلة الذرية لـ Mg = 24 g/mole وما هي عدد ذرات Mg المترسبة عند الكاثود في نفس الظروف.

الحل /

$$t\ (s) = 1 \times 60 \times 60 = 3600\ (s)$$

$$Q\ \text{mole.}\ e^- = \frac{I(A) \times t\ (s)}{96500\ (c|mole)} = \frac{25 \times 3600}{96500} = 0.9\ \text{mole}\ .e^-$$

$Q = n \times$ عدد مولات e^- المكتسبة

$0.9 = n\ Mg\ (mole) \times 2 \Rightarrow n\ Mg\ (mole) = \frac{0.9}{2} = 0.45\ mole$

$n = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.45 = \frac{m}{24} \Rightarrow m = 0.45 \times 24 = 10.8\ g$

عدد ذرات Mg مترسبة $= n \times N(A) \Rightarrow$ عدد ذرات Mg مترسبة $= 0.45 \times 6.023 \times 10^{23}$

$\therefore$ عدد ذرات Mg مترسبة $= 2.7 \times 10^{23}$

4 – 10 أسئلة الفصل: أحد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو :

$$2H_2O(l) \rightarrow O_{2(g)} + 4\ H^+_{(aq)} + 4e^-$$

فإذا تم جمع 0.08L من O_2 عند 25C وضغط 755 mm. Hg فأحسب عدد مولات الإلكترونات التي يجب تمريرها في المحلول (معلومة : 1 atm = 760 mm. Hg).

الحل:

$PV = nRT \Rightarrow \frac{755}{760} \times 0.08 = n\ 0.082 \times 298$

$0.993 \times 0.08 = n \times 24.436 \Rightarrow n = \frac{0.993 \times 0.08}{24.436}$

$n = \frac{0.07944}{24.436} \Rightarrow n = 0.00325$

$Q\ (Mol.\ e^-) = n \times 4$

$= 0.003 \times 4$

$= 0.012\ mol.\ e^-$

4 – 11 (أسئلة الفصل) / يسري تيار كهربائي لفترة (3.75 hr) خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي. تحتوي الخلية الأولى محلول $AgNO_3$، في حين تحتوي الثانية على محلول ($CuCl_2$) وخلال هذا الزمن ترسب (2g) من الفضة في الخلية الأولى.

أ) كم غرام من النحاس ترسب في الخلية الثانية. ب) ما قيمة التيار الساري بالأمبير.

$Ag_{(aq)}^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag_{(s)}$

$Q(mol.e^-) = \frac{m}{M} \times$ عدد مولات e^- المكتسبة

$Q(mol.e^-) = \frac{2}{108} \times 1 \Rightarrow Q(mol.e^-) = 0.0185185$

$Cu^{+2} + 2\ e^- \rightarrow Cu$

$Q = \frac{m\ Cu}{M} \times$ عدد مولات e^- المكتسبة $\Rightarrow 0.01852 = \frac{m\ Cu}{63.4} \times 2$

$m\ Cu$ (مترسب) $= \frac{0.01852 \times 63.4}{2} = 0.5870365g$

ملاحظة : إذا تم تقريب 0.01852 إلى 0.02 والكتلة المولية للنحاس (64) فسيكون النحاس المترسب يساوي 0.64g كما هو مكتوب في الجواب أ.

$t (s) = 3.75 \times 3600$
$= 13500 (s)$
$Q = \frac{I \times t}{96500} \Rightarrow 0.02 = \frac{I \times 13500}{96500}$
$I = \frac{0.02 \times 96500}{13500} \Rightarrow I = \frac{1930}{13500} = 0.14 \text{ A}$

4 - 18 (أسئلة الفصل) ما هو التيار بالامبير (A) اللازم لترسيب 5g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسد للذهب فيه (+3)؟

الحل /

$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$
$t(s) = 1 \times 60 \times 60 = 3600 (s)$
$Q = \frac{m}{M} \times$ عدد e^- المكتسبة
$Q = \frac{5}{197} \times 3$
$Q = 0.076 (mol\ e^-)$
$Q = \frac{I(A) \times t(s)}{96500 (c|mol)} \Rightarrow 0.076 = \frac{I \times 3600}{96500}$
$I = \frac{0.076 \times 96500}{3600} = 2.041 \text{ A}$

4 - 32 (أسئلة الفصل) 0.648g من أحد الفلزات أحادي التكافؤ على الكاثود عند إمرار تيار كهربائي شدته 3A لمدة 3min و13s في محلول أحد الأملاح لذلك الفلز. احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب؟

الحل /

$M^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow M_{(s)}$　　$t_{(s)} = 3 \times 60 + 13 \Rightarrow t = 193 (s)$
$Q (mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(s)}{96500} = \frac{3 \times 193}{96500} = 0.006 \text{ mol.e}^-$
$Q (mol.e^-) = n \times 1$
$0.006 = \frac{m}{M} \times 1$
$0.006 = \frac{0.648}{M} \times 1 \Rightarrow M = \frac{0.648}{0.006} = 108 \text{ g/mol}$

4 - 33 (أسئلة الفصل) أحسب عدد الإلكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الأوكسجين في STP (معلومة : الحجم المولي لأي غاز عند STP يساوي 22.4L)؟

الحل/

$2O^{-2} \rightarrow O_2 + 4e^-$
n O_2 متحررة $= \frac{\text{حجم } O_2 \text{ في } STP}{22.4} \Rightarrow$ n O_2 متحررة $= \frac{2 \times 22.4}{22.4} = 2$ mole

$Q\ (mol.e^-) = n\ o_2$ متحررة $\times 4 \Rightarrow Q\ (mol.e^-) = 2 \times 4 = 8$

$Q = \frac{e^- \text{ عدد}}{6.02 \times 10^{23}} \Rightarrow e^-$ عدد $= 8 \times 6.02 \times 10^{23}$

e^- عدد $= 48.16 \times 10^{23}$

4 - 34 (أسئلة الفصل) أحسب شدة التيار اللازم إمراره لمدة 2hr و 520s في خلية تحليل الماء كهربائياً لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والأوكسجين على قطبي الخلية؟

الحل: / نفرض عد جزيئات O_2 المتحررة = y

∴ عدد جزيئات H_2 المتحرر = 2y

$y + 2y = 36.12 \times 10^{21}$

$y = \frac{36.12 \times 10^{21}}{3} = 12.04 \times 10^{21}$

$2O^{-2} \rightarrow O_2 + 4e^-$

$n\ O_2$ متحرر $= \frac{\text{عدد الجزيئات}}{N_A} = \frac{12.04 \times 10^{21}}{6.02 \times 10^{23}} = 2 \times 10^{-2} = 0.02$

$Q\ (mol.e^-) = n\ (o_2)$ متحرر $\times 4 \Rightarrow Q\ (mol.e^-) = 2 \times 10^{-2} \times 4 = 0.08$

$Q\ (mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(s)}{96500} \Rightarrow 0.08 = \frac{I \times [(2 \times 3600)] + 520}{96500}$

$I(A) = \frac{0.08 \times 96500}{7720} = \frac{7720}{7720} = I(A)$

4 - 35 (أسئلة الفصل) أراد أحد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فأمرر تيار كهربائي شدته 10A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على أحد أملاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، ولوحظ أنه خلال 9.65s أن 75% من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب؟ الكتلة الذرية للذهب = 197.

الحل/

$Q\ (mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(s)}{96500} = \frac{10 \times 9.65}{9650000} = 0.001$

$Q\ (mol.e^-)$ المستخدمة لترسيب الذهب $= Q$ الكلية $\times 0.75$

$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$

$= 0.001 \times 0.75$

$Q\ (mol.e^-) = 0.00075\ mol.e^-$

$Q = n\ Au$ مترسب من $\times 3$

$0.00075 = \frac{m(g)}{197} \times 3 \Rightarrow m(g) = \frac{197 \times 0.00075}{3}$

$M = 0.049\ g$ ➡ $M = 0.05\ g$

4 - 36 (أسئلة الفصل) عند إمرار $0.2\ mol.\ e^-$ في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448L من الهيدروجين في STP. احسب كتلة النحاس المترسبة؟ الكتلة الذرية للنحاس = 63.

الحل /

نستخرج عدد مولات H_2 المتحررة

$$n\ H_2 = \frac{V_{L\ (S.T.P)}}{22.4L}$$

$$n\ H_2\ \text{عدد مولات متحررة} = \frac{0.448L}{22.4L} = 0.02\ mole$$

نستخرج Q اللازمة لتحرر H_2

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$Q\ H_2\ \text{اللازمة لتحرر} = nH_2\ \text{متحرر} \times \text{عدد مولات } e^- \text{ المكتسبة}$$

$$Q\ H_2\ \text{اللازمة لتحرر} = 0.02 \times 2$$

$$Q\ H_2\ \text{اللازمة لتحرر} = 0.04\ mol.\ e^-$$

نستخرج Q اللازمة لترسيب Cu من خلال القانون الآتي

$$Q\ Cu\ \text{اللازمة لترسب} = Q\ \text{كلية للخلية} - Q\ H_2\ \text{لتحرر}$$

$$Q\ Cu\ \text{ترسب} = 0.20 - 0.04$$

$$Q\ Cu\ \text{ترسب} = 0.16\ mol.e^-$$

$$Q\ Cu\ \text{اللازمة لترسب} = \frac{m}{M} \times \text{عدد مولات } e^- \text{ المكتسبة عند الكاثود}$$

$$0.16 = \frac{m}{63} \times 2$$

$$m = \frac{63 \times 0.16}{2}$$

$$m = 63 \times 0.08$$

$$m\ Cu\ \text{ترسب} = 5.04\ g$$

4 - 38 (أسئلة الفصل) في خلية تحليل الماء كهربائياً في STP ثم إمرار تيار كهربائي لمدة 3 دقائق و13 ثانية فتحرر غازي H_2 وO_2 عند قطبي الخلية وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين 0.0672 L. أكتب معادلتي نصفي الخلية والتفاعل العام لها. ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار.

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	anode أنود (تأكسد)
$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	cathode كاثود (اختزال)
$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$	التفاعل العام للخلية

نفرض حجم O_2 المتحرر = y

∴ حجم H_2 المتحرر = 2y

$$V_{H2} + V_{O2} = 0.0672$$

$$2y + y = 0.0672 \Rightarrow 3y = 0.0672 \Rightarrow y = \frac{00672}{3} = 0.0224L$$

$$V_{O2} = 0.0224L\ ,\ V_{H2} = 2 \times 0.0224 \Rightarrow V_{H2} = 0.0448L$$

$$Q(mol.e^-) = \frac{VH2 \times \text{عدد مولات } e \text{ المكتسبة}}{22.4L} \Rightarrow Q = \frac{0.0448 \times 2}{22.4} = 0.004\ mol.e^-$$

$$t(s) = (3 \times 60) + 13 \Rightarrow t(s) = 193\ (s)$$

$$Q = \frac{I \times t(s)}{96500} \Rightarrow 0.004 = \frac{I \times 193}{96500}$$

$$I = 0.004 \times 500 \Rightarrow I = 2A$$

(الفراغات)

* أنواع الخلايا الكهروكيميائية : ١- الخلايا الكلفانية. ٢- الخلايا الإلكتروليتية.

*جهد الخلية يعتمد على (مهم)

أ- طبيعة الاقطاب أو الايونات. ب- تراكيز الايونات. ج- درجة الحرارة.

* الفلزات تذوب (تتأكسد) عند الانود وتترسب (اختزال) عند الكاثود.

* الغازات (لا فلزات) ما عدا H_2 تذوب عند الكاثود (اختزال) وتتحرر عند الانود (تأكسد).

* الهيدروجين يذوب عند الانود (تأكسد) ويتحرر عند الكاثود (اختزال).

* أنود خلية الطلاء يتكون من الفلز النقي المراد الطلاء به مثل الفضة النقية أو الذهب النقي.

* كاثود خلية الطلاء يتكون من السطح المراد طلاؤه مثل ملعقة طعام.

* محلول الخلية يحتوي على أحد أملاح الفلز النقي المراد الطلاء به.

* تعتمد جودة الطلاء على عاملين :

١- أن تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة.

٢- أن يكون تركيز أيونات الفلز المراد الطلاء به قليل.

* تصنف البطاريات إلى نوعين :

أ- بطاريات أولية ولا يمكن إعادة شحنها. ب- بطاريات ثانوية ويمكن إعادة شحنها.

*** مواصفات الخلية الجافة :**

١- جهدها (1.48V).

٢- غير قابلة للشحن.

٣- تستخدم في أجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

*** تعتمد جودة الطلاء على عاملين :**

١- أن تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة.

٢- أن يكون تركيز أيونات الفلز المراد الطلاء به قليل.

التعاليل

* يستخدم البلاتين في صنع قطب H_2 القياسي

ج: لأنه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً واختزالاً

لماذا توضع قطعة من البلاتين المغطاة بطبقة خشنة من البلاتين الاسود في قطب الهايدروجين :

أ- توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه.

ب- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية.

علل/ تم اختيار قطب H_2 القياسي كقطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم).

ج/ لأنه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب أنود أو كاثود.

علل/ لا يمكن قياس جهد قطب قياسي بمفرده.

ج/ لأنه يستحيل إجراء عملية تأكسد بصورة منفردة ما لم تحصل عملية اختزال في الوقت نفسه.

علل: يجب أن تكون عدد الإلكترونات المفقودة عند الانود مساوية إلى عدد الإلكترونات المكتسبة عند الكاثود

ج: حتى يتم حذفها من طرفي المعادلة والحصول على التفاعل العام للخلية الخالي من الإلكترنات.

عند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين فإن قيمة جهد القطب تبقى ثابتة لا تتغير

ج:/ وذلك لأن جهد القطب من الخواص المركزة والتي لا تعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل وإنما يعتمد فقط على التركيز المولاري لايونات محلول القطب.

علل / تنخفض كثافة محلول حامض الكبريتيك عند استمرار عمل الخلية.

ج/ لأنه يستهلك قسم من حامض الكبريتيك والموجود بشكل متأين فتزداد كمية الماء مما يؤدي إلى انخفاض كثافة الحامض

المفاهيـم الأساسيــة :

التأكسد Oxidation :

عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقدان في الإلكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات ويؤدي لزيادة في أعداد التأكسد.

الاختزال Reduction :

عبارة عن تغير كيميائي تكتسب فيه الذرة أو مجموعة من الذرات إلكترونات يصاحبها نقصان في عدد التأكسد للعنصر.

الانود Anode : هو القطب الذي تجري عنده عملية الأكسدة والذي يكون مصدراً للإلكترونات.

الكاثود : هو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول إليه الإلكترونات المنتقلة من الانود.

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical cells :

تتكون الخلية الكهروكيميائية عادة من قطبين يسمى أحدهما القطب الموجب أو الانود، أما القطب الثاني فهو القطب السالب ويدعى بالكاثود ويكون كلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تجري على سطحي القطبين.

الخلايا الكلفانية Galvanic cells :

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً، لتوليد تيار كهربائي وتسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا الكلفانية أو الفولتائية.

الخلايا الإلكتروليتية Electrolyte cells :

هي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي وفيها تتحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وتجري تفاعلاتها بشكل غير تلقائي ولها تطبيقات مهمة في الصناعة، تستخدم خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وفي عملية الطلاء الكهربائي.

القوة الدافعة الكهربائية للخلية Electromotive force :

يرمز له بالرمز (emf) يسمى الجهد عبر الاقطاب في الخلية الكلفانية بجهد الخلية ويرمز له بالرمز (E_{cell}) ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع آخر للقوة الدافعة الكهربائية للخلية وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة.

معادلة نيرنست Nernest equation :

هي العلاقة التي تربط جهد الخلية غير القياسي (E_{cell}) مع جهد الخلية القياسي(E^0_{cell})، عندما يكوت أحد أو جميع المواد المشاركة ذات تراكيز لا تساوي الواحد الصحيح وفي درجات حرارية مختلفة.

س٩(أسئلة الفصل): ما الفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي

الخلية الكلفانية	خلية التحليل الكهربائي
١- تحول الطاقة الكيميائية إلى كهربائية.	١- تحول الطاقة الكهربائية إلى كيميائية.
٢- تفاعلات تلقائية.	٢- تفاعلات غير تلقائية.
٣- قيمة ΔG لتفاعلاتها سالبة وجهد الخلية موجب.	٣- قيمة ΔG لتفاعلاتها موجبة وجهد الخلية سالب.
٤- تحتوي على جسر ملحي.	٤- لا تحتوي على جسر ملحي.
٥- مثل خلية دانيال، العمود الجاف.	٥- مثل خلية الطلاء الكهربائي.

س: قارن بين الانود والكاثود في خلية دانيال

الانود (قطب الخارصين)	الكاثود (قطب النحاس)
١- تحدث عنده عملية تأكسد $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$	١- تحدث عنده عملية اختزال $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$
٢- يعتبر مصدر للإلكترونات.	٢- يعتبر مستلم أو مستهلك للإلكترونات
٣- يضمحل لوح الخارصين بمرور الزمن.	٣- يزداد سمك لوح النحاس بمرور الزمن.
٤- يمثل القطب الموجب للخلية.	٤- يمثل القطب السالب للخلية.
٥- يزداد تركيز محلول القطب بمرور الزمن.	٦- يقل تركيز محلول القطب بمرور الزمن.

4 – 19 (أسئلة الفصل) مم يتكون أنود وكاثود البطارية الجافة؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام وأهم مميزاتها.

الأنـود : عبارة عن وعاء من الخارصين ويملئ الوعاء بمعجون رطب من (MnO_2، كرافيت، كلوريد الامونيوم، NH_4Cl، كلوريد الخارصين $ZnCl_2$) حيث تتأكسد ذرات الخارصين عند الانود.

$$Zn_{(s)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^{-}$$

وتنتقل الإلكترونات داخل الخلية بواسطة الكاربون وهو الكاثود حيث تختزل عنده MnO_2 بوجود الماء كما في التفاعل الآتي :

$$2MnO_{2(s)} + 2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2MnO(OH)_{(s)} + 2OH^{-}$$

بالجمع

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH)$$

س: مم يتكون أنود وكاثود بطارية الخزن الرصاصية اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام وأهم مميزاتها.

أ– الانود : مصنوع من مادة الرصاص.

ب– الكاثود : مصنوع من مادة أوكسيد الرصاص.

أما محلول الخلية أو البطارية فهو حامض الكبريتيك والذي كثافته عند شحن البطارية تتراوح بين (1.3 g/ml – 1.2 g/ml) وهذا المحلول يغمر فيه القطبين.

أما تفاعلات الأقطاب فهي :

تأكسد (anode) $Pb_{(s)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^{-}$

اختزال(cathode) $PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

بالجمع

التفاعل العام $Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4\,(l)} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

الفصل الخامس

س6 (أسئلة الفصل)// سم المركبات المعقدة الآتية **ملاحظة : (N_3^{-1}) يسمى ازيدو**

١-	$[Fe(H_2O)_5(NO)]^{+2}$	أيون خماسي اكوا نايتروسيل الحديد (II).
٢-	$Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$	خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (III) الصوديوم.
٣-	$[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$	كبريتات خماسي امين ازيدو كوبلت (III).
٤-	$K_4[Ni(CN)_4]$	رباعي سيانو نيكلات (O) البوتاسيوم.
٥-	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$	ايون رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III).
٦-	$[Ni(en)_2Cl_2]^{+2}$	ايون ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي أمين) نيكل (IV).
٧-	$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	ثلاثي امين ثلاثي نايترو كوبلت (III).
٨-	$K_2[pt Cl_6]$	سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم.

س7 (أسئلة الفصل)// أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

١- نترات ترس (اثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III).	$[Co(en)_3](NO_3)_3$
٢- رباعي سيانو نيكلات (O) بوتاسيوم.	$K_4[Ni(CN)_4]$
٣- ايون اكوا بس اوكزالاتو كرومات (III).	$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)]^{-1}$
٤- رباعي كلورو نيكلات (II) بوتاسيوم.	$K_2[Ni Cl_4]$
٥- رباعي كلورو مانغنات (II) بوتاسيوم.	$K_2[Mn Cl_4]$
٦- كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III).	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$
٧- رباعي كاربونيل نيكل (O).	$[Ni(CO)_4]$
٨- ايون (اثيلين ثنائي امين) رباعي يودو كرومات (III).	$[Cr(en)I_4]^{-1}$
٩- أيون اكوا سيانو بس اثيلين ثنائي امين الكوبلت (III).	$[Co(en)_2(H_2O)(CN)]^{2+}$
١٠- ايون رباعي امين نحاس II.	$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

س: أختر الجواب الصحيح

٤- إن اسم المركب $[pt (NH_3)_3 Br (NO_2) Cl] Cl$ وفق نظام IUPAC هي :

ب- كلوريد ثلاثي امين كلورو نايترو كلورو بلاتين (IV).

<u>**جـ- كلوريد ثلاثي امين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV).**</u>

١- إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس (II) هي :

<u>**جـ- $[Cu\,Cl_2\,\{(NH_2)_2\,CO\}_2]$.**</u>

س: واجب سمي المركبات الاتية :

١) $[Cr (H_2O)_4 Cl_2] Cl.\ 2H_2O$.

١) $[Cr (H_2O)_6] Cl_3$.

٢) $[Cr (H_2O)_5Cl] Cl_2.\ H_2O$.

وزاري ٢٠١٣ الدور الثاني

$Ca_2 [Fe (CN)_6]$

سداسي سيانوفيرات (II) الكالسيوم.

<u>س/</u> ما هو التكافؤ الأولي (حالة التأكسد) والتكافؤ الثانوي للفلز المركزي في المركبين الاتيين:

٣) $[Cr (NH_3)_6] (NO_3)_3$ و ٢) $K_4[Fe (CN)_6]$

<u>الحل /</u>

وزاري ٢٠١٣ الدور الاول

١) $x +(6 \times 0) + (3\times-1) = 0 \Leftarrow x = +3$ التكافؤ الاولي

∴ التكافؤ الأولي +3 أما العدد التناسقي هو (6) ويمثل التكافؤ الثانوي.

---

٢) $4(+1) + (x) + (6 \times-1) = 0 \Leftarrow x = +2$ التكافؤ الاولي

∴ التكافؤ الأولي (حالة التأكسد) = +2

التكافؤ الثانوي يساوي (6).

<u>س5 (أسئلة الفصل)/</u> ما هو العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للحديد في المركبات الآتية :

١) $Fe (CO)_5$ ٢) $[Fe (C_2O_4)_3]^{-3}$

٣) $K_3 [Fe (CN)_6]$ ٤) $[Fe (H_2O)_5 (NO)] SO_4$

<u>الحـل/</u>

١) $Fe (CO)_5$

$x(1) + 5 \times (0) = 0$

$x = 0$ العدد التأكسدي للحديد

٢) $[Fe (C_2O_4)_3]^{-3}$

$x(1) + 3 \times (-2) = -3$

$x + (-6) = -3 \Rightarrow x = +3$

٣) $K_3 [Fe (CN)_6]$

$(+1) \times 3 + x (1) + 6(-1) = 0$

وزاري ٢٠١٤ خارج القطر و ٢٠١٥ الدور الثاني ماهو التكافؤ الاولي والثانوي لعنصر الحديد في المركب

$K_3 [Fe (CN)_6]$

$$3 + x - 6 = 0 \Rightarrow x = +3$$

٤) $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$ ؟

$$(1)\ x + (0) \times 5 + (0) \times 1 + (2- \times 1) = 0$$
$$x + -2 = 0$$
$$\therefore\ x = +2$$

س9 (أسئلة الفصل)/ اختر الإجابة الصحيحة في كلاً مما يأتي :

١- إن العدد التأكسدي للكروم في الايون المعقد $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+1}$.

أ- **3** ب- 1 جـ- 5 د- 6

الحل/

$$x(1) + (0\times4) + (-1 \times 2) = +1$$
$$x + 0 + -2 = +1$$
$$x = 3$$

٢- العدد التأكسدي (التكافؤ الأولي) للبلاتين في الايون المعقد $[pt(C_2H_4)Cl_2]^-$.

وزاري ٢٠١٣ خارج القطر

هو **1** ، 2 ، 3 ، 4

الحل/

$$1(x) + (1\times0) + 2(-1) = -1$$
$$x = +1$$

واجـب س/ ما هو التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي للحديد في $Fe(CO)_5$، $K_3[Fe(CN)_6]$.

س: للحديد في الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{-4}$ عدد تأكسدي = ... وعدد تناسقي = ...

س: ما التكافؤ الاولي والثانوي للكوبلت $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

س/ ما هو العدد الذري الفعال للمعقدات الآتية :

١- $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.

٢- $[Pt\,Cl_6]^{2-}$.

٣- $[Ag(NH_3)_4]^{+}$. ← وزاري ٢٠١٣ تمهيدي

وهل تنطبق قاعدة [EAN] عليهم. علماً أن الأعداد الذرية CO = 27، Pt = 78، Ag = 47

الحل :

1) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$Co = 27\ e^-$

$Co^{3+} = 24e^-$

نجد العدد التأكسدي لـ Co

$$1(x) + 6(0) = +3$$
$$X = +3$$

$6NH_3 = 12e^-$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 36e^-$

∴ العدد الذري الفعال = $36e^-$

وتنطبق عليه قاعدة (EAN)

والايون المعقد مستقر

2) $[Pt\ Cl_6]^{2-}$

$_{78}pt = 78e^-$

$Pt^{4+} = 74e^-$

$6Cl^- = 2 \times 6 = 12e^-$

$[pt\ Cl_6]^{2-} = 86e^-$

نجد العدد التأكسدي لـ Pt

$1(x) + 6(-1) = -2$

$X = +4$

∴ العدد الذري الفعال 86 وتنطبق عليه قاعدة (EAN)

والايون مستقر لكونه يخضع لقاعدة العدد الذري الفعال

وزاري ٢٠١٣ تمهيدي

$[Ag(NH_3)_4]^+$

$Ag = 47e^-$

$Ag^+ = 46e^-$

$4NH_3 = 4 \times 2e^- = 8e^-$

$[Ag(NH_3)_4]^+ = 54e^-$

نجد العدد التأكسدي لـ Ag

$1(x) + 4(0) = +1$

$X = +1$

∴ العدد الذري الفعال 54 وتنطبق عليه قاعدة (EAN) لذلك فالايون المعقد مستقر.

س: واجب أحسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية ثم بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال

$[Fe(CN)_6]^{-3}$ $[Pd(NH_3)_6]^{+4}$ $[Ni(en)_3]^{+2}$

علماً أن الاعداد الذرية $46 = Pd$ ، $26 = Fe$ ، $28 = Ni$

وزاري ٢٠١٤ الدور الاول

وزاري ٢٠١٥ الدور الاول

وزاري ٢٠١٥ الدور الثالث

س/ هل تتبع المعقدات الآتية قاعدة العدد الذري الفعال علما ان العدد الذري $_{25}Mn$ $_{27}Co$

$[Mn_2(CO)_{10}]$ ، **$[Co_2(CO)_8]$**

أو **أو**

$[Mn(CO)_5]_2$ ، **$[Co(CO)_4]_2$**

الحل/

$Mn = 25e^-$ $CO = 27e^-$

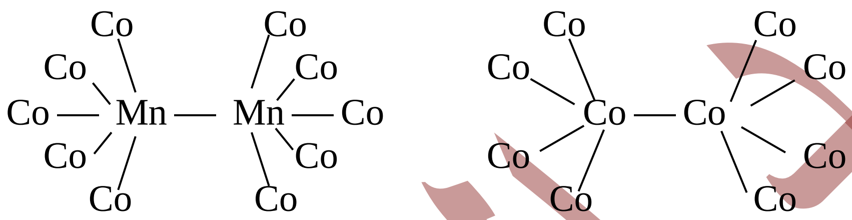
$Mn - Mn = 1e^-$ آصرة فلزية $CO - CO = 1e^-$

$5\,CO = 2 \times 5 = 10e^-$ $4CO = 8e^-$

$[Mn_2(CO)_{10}] = 36$ $[CO_2(CO)_8] = 36$

∴ المعقدان يتبعان قاعدة EAN وهما مستقران لأن العدد الذري الفعال = 36

* إن الاصرة الموجودة بين ذرات الفلز في الـ dimer هي اصرة فلزية تمنح ($1e^-$)



س/ هل المعقد الآتي $[Cu(en)_3]SO_4$ يتبع قاعدة EAN علماً أن العدد الذري للنحاس 29.

الحل/

$29Cu = 29e^-$

$Cu^{+2} = 27e^-$

$3(en) \quad 3 \times 4 = 12e^-$

$[Cu(en)_3]SO_4 = 39$

الليكاند ثنائي المخلب فإن الليكند يمنح $4e^-$.

∴ العدد الذري الفعال = 39

لذلك المعقد غير مستقر ولا يتبع قاعدة EAN *في حالة الليكاند ثلاثي المخلب فإنه يمنح $6e^-$.

س/ اعتماداً على VBT ما الشكل الهندسي وما نوع التهجين للأيون المركزي وما الصفة المغناطيسية للمعقدات الآتية :

$[HgI_3]^-$ $[Cu(CN)_2]^-$

علماً أن الأعداد الذرية Hg = 80، Cu = 29

$[Cu(CN)_2]^-$

$_{29}Cu = [_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1\ 4p^0$

	$3d^{10}$					$4s^1$	$4p^0$		
	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	1			

	$3d^{10}$					$4s^0$	$4p^0$		
Cu^+	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂				

	$3d^{10}$					4s	4p		
$[Cu(CN)_2]^-$	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:		
						↑ CN	↑ CN		

١) أربعة إلكترونات ممنوحة من اثنان ليكند.

٢) نوع التهجين للأيون المركزي sp .

٣) شكل الايون المعقد مستقيم (خطي) linear.

٤) الصفة المغناطيسية للمعقد ((دايا مغناطيسية)) بسبب عدم وجود إلكترونات منفردة.

$[HgI_3]^-$

$_{80}Hg = [_{54}Xe]\ 4F^{14}$

	$5d^{10}$					$6s^2$	$6p^0$		
	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂			

	$5d^{10}$					$6s^0$	$6p^0$		
Hg^{2+} =	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂				

	$5d^{10}$					6s	6p		
$[HgI_3]^-$	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:	:	
						↑ I	↑ I	↑ I	

١) ستة إلكترونات ممنوحة من ثلاث ليكندات.

٢) نوع التهجين sp^2.

٣) شكل الايون المعقد مثلث مستوي Trigonal planor.

٤) الصفة المغناطيسية ((دايا مغناطيسية)).

<u>س/</u> بين الشكل الهندسي لكل من ١) $[NiCl_4]^{-2}$ ١) $[Ni(CN)_4]^{-2}$

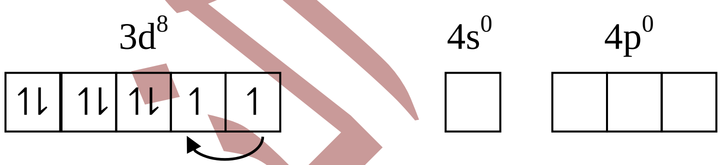
مع توضيح الشكل الهندسي لكل منهما ونوع التهجين وعدد الإلكترونات الممنوحة من الليكندات علماً أن العدد الذري Ni = 28،

(١) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ **وزاري ٢٠١٣ الدور الاول**

$_{28}Ni = _{18}Ar$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$



$Ni^{2+} = _{18}Ar$ $3d^8 4s^0$ $4p^0$



إن مجموعة CN^- مجموعة أو ليكاند ضاغط يجعل الألكترونات المنفردة في d مزدوجة

$[Ni(CN)_4]^{2-}$



١) ثمانية إلكترونات آتية من أربعة ليكندات.

٢) التهجين من نوع dsp^2 من اشتراك اوربيتال من d واوربيتال من (s) واوربيتالين من p.

٣) شكل الايون المعقد مربع مستوي.

٤) الصفة المغناطيسية للأيون المعقد : دايا مغناطيسية لعدم وجود إلكترونات منفردة.

(١) $[Ni\,Cl_4]^{2-}$

وزاري ٢٠١٤ تمهيدي

	$3d^8$					$4s^2$	$4p^0$		
$_{28}Ni = [\,_{18}Ar\,]$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			
$Ni^{2+} = [\,_{18}Ar\,]$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
$[\,Ni(Cl)_4\,]^{2-}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	:	:	:	:
						Cl	Cl	Cl	Cl

بما أن Cl ليكاند ضعيف أي غير ضاغط لذلك لا يستطيع أن يضغط على الإلكترونات المنفردة ويجعلها مزدوجة وستمنح أربعة مزدوجات إلكترونية (8e) من قبل $4Cl^-$ إلى أغلفة s، p مكونة أربعة اواصر تناسقية.

١) ثمانية إلكترونات آتية من أربع ليكندات.

٢) التهجين من نوع sp^3 اوربيتال واحد من s وثلاثة من p.

٣) شكل الايون المعقد رباعي الأوجه منتظم tetrahedral.

٤) صفة الايون المعقد بارا مغناطيسي بسبب وجود الإلكترونات المنفردة.

$[Ni(dMg)_2]$

العدد التأكسدي لـ Ni $\quad x + 2(-1) = 0 \Rightarrow x = +2$

	$3d^8$					$4s$	$4p^0$		
$_{28}Ni = [Ar]_{18}$ ($3d^8$, $4s^2$)	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			
$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ ($3d^8$, $4s^0$)	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
$[\,Ni(dMg)_2\,]$ $[Ar]_{18}$ ($3d^8$, $4s^0$)	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	:	:	:	:	
					dMg	dMg	dMg	dMg	

١– ثمانية التكرونات اتية من ليكندات 2 لأن dmg ليكاند ثنائي المخلب $(2 \times 4 = 8e^-)$.

٢– التهجين من نوع dsp^2 لاشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال من s واربتالين من p.

٣– الشكل الهندسي مربع مستوي.

٤– الصفة المغناطيسية دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة.

س5 - 11 (أسئلة الفصل) اعتماداً على نظرية أصرة التكافؤ (VBT) ما هو عدد الإلكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية، وما قيمة μ لكل منها؟ $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ و $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$

الحل /

وزاري ٢٠١٣ الدور الثالث

$[Ni(NH_3)_4]^{+2}$

$_{28}Ni = [Ar]_{18}$

	3d⁸					4s²	4p⁰		
$_{28}Ni = [Ar]_{18}$	1⇂	1⇂	1⇂	1	1	1⇂			
$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ (3d⁸ 4s⁰ 4p⁰)	1⇂	1⇂	1⇂	1	1				
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ $[Ar]_{18}$ (3d⁸ 4s 4p)	1⇂	1⇂	1⇂	1⇂	:	:	:	:	
					↑ NH_3	↑ NH_3	↑ NH_3	↑ NH_3	

* لا توجد الكترونات منفردة.　　* قيمة μ تساوي صفر لعدم وجود الكترونات منفردة.

$[Ni(H_2O)_4]^{2+}$

	3d⁸					4s²	4p⁰		
$_{28}Ni = [Ar]_{18}$	1⇂	1⇂	1⇂	1	1	1⇂			
$Ni^{2+} =$ (3d⁸ 4s⁰ 4p⁰)	1⇂	1⇂	1⇂	1	1				
$[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ (3d⁸ 4s 4p)	1⇂	1⇂	1⇂	1	1	:	:	:	:
						↑ H_2O	↑ H_2O	↑ H_2O	↑ H_2O

* يوجد الكترونين منفردة.

$$\mu = [e(e + 2)]^{\frac{1}{2}}$$

$$= [2(2 + 2)]^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \mu = [8]^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \mu = 2.8\ B.M$$

س5 - 12 (أسئلة الفصل) إذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب $[Mn\ L_4]^{-2}$ يساوي 5.9 B.M وأن Mn تكافؤه II و L ليكند أحادي المخلب، ما شحنة الليكند وما نوع التهجين والشكل الهندسي المتوقع لهذا الايون المعقد اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ.

الحـل/

$1(2) + (4x) = -2 \Rightarrow 4x = -4 \Rightarrow x = \frac{-4}{4} = -1$

∴ شحنة الليكند سالبة $(1-)$

$\mu = [e\,(e + 2)]^{\frac{1}{2}}$

$5.9 = [e^2 + 2e]^{\frac{1}{2}}$ بتربيع الطرفين

$34.81 = e^2 + 2e$ بالتقريب

$35 = e^2 + 2e^-$

$e^2 + 2e^- - 35 = 0 \Rightarrow (e + 7)(e - 5) = 0$

$e + 7 = 0 \Rightarrow e = -7$ (يهمل)

$e - 5 = 0 \Rightarrow e = 5$ ويمثل عدد الالكترونات المنفردة في d

$_{25}Mn$ $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^2$ $4p^0$

3d					4s	4p		
1	1	1	1	1	1⇂			

Mn^{2+} $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^0$ $4p^0$

3d					4s	4p		
1	1	1	1	1				

$[Mn\ L_4]^{-1}$ $[Ar]_{18}$ $3d^5$ 4s 4p

3d					4s	4p		
1	1	1	1	1	:	:	:	:
					↑ L	↑ L	↑ L	↑ L

* التهجين للذرة المركزية من نوع sp^3.
* الشكل الهندسي المتوقع رباعي الأوجه منتظم.

س5 - 13 (أسئلة الفصل) نفرض أن النيكل II في العقد الأيوني $[Ni\ L_4]^{-2}$ الليكند L يمثل ليكند أحادي المخلب.

جد ١) شحنة الليكند L.

٢) التهجين للذرة المركزية في المعقد الايوني.   ٣) الزخم المغناطيسي (μ).

الحـل/

$1(2) + (4x) = -2 \Rightarrow 4x = -4 \Rightarrow x = \frac{-4}{4} = -1$

١) شحنة الليكند (1-)

٢) يتم معرفة التهجين للذرة المركزية على الوفق الآتي :

الحالة الأولى اذا كان الليكند غير ضاغط

$_{28}Ni = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$

3d						4s		4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿		↿⇂				

$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

3d						4s		4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿						

$[NiL_4]^{2+}$ $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

3d						4s		4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿		:		:	:	:
						↑ L		↑ L	↑ L	↑ L

* التهجين للذرة المركزية من نوع sp^3.

$\mu = [e(e+2)]^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \mu = [2(2+2)]^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \mu = [8]^{\frac{1}{2}} = 2.8$ B.M

الحالة الثانية اذا كان الليكند ضاغط

يكون الترتيب الإلكتروني في المعقد كالآتي :

$[NiL_4]^{2-}$ $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

3d						4s		4p		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:		:		:	:	
				↑ L		↑ L		↑ L	↑ L	

* التهجين للذرة المركزية من نوع dsp^2.

* قيمة (μ) الزخم المغناطيسي تساوي صفر لعدم وجود الكترونات منفردة.

س: (**واجب**) معقد تناسقي يمتلك ثلاث الكترونات مفردة فأن قيمة الزخم المغناطيسي (μ) يساوي........

فراغ: **اذا كانت (μ) = 0 فان الصفة المغناطيسية للمعقد .... مغناطيسي**

ب- المركب التناسقي Coordination compound.

الملح المزدوج	المركب التناسقي
١- مركب اضافه مستقر عند ذوبانه في الماء يعطي كافة الايونات المكونة له.	١- مركب اضافة مستقر ولكنه عند ذوبانه في الماء لا يعطي كافة الايونات المكونة له.
٢- يحتفظ كل ايون داخل في تكوينه بصفاته المستقلة.	٢- الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له تختفي.
٣- مثال عند إذابة ملح مور المزدوج في الماء فإنه يعطي ايونات Fe^{+2}, NH_4^{+}, SO_4^{-2} ويمكن الكشف عنها بواسطة الطرائق الشائعة.	٣- مثال عند إذابة المركب التناسقي $CuSO_4.\ 4NH_3$ في الماء فإنه لن يعطي Cu^{+2} بل يعطي SO_4^{-2} فقط لأن أيون Cu^{+2} سيكون ضمن الايون المعقد $[Cu\ (NH_3)_4]^{+2}$ وفقاً للمعادلة الآتية : $CuSO_4.4NH_3 \rightleftharpoons [Cu\ (NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$

س/ علل ما يلي يصنف المركب $Fe(NH_4)_2\ (SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $K_3\ [Fe\ (CN)_6]$ كمركب معقد.

ج / لأن المركب $Fe(NH_4)_2\ (SO_4)_2$ هو ملح مور خالي من الماء وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي ايونات Fe^{+2} و NH_4^{+} و SO_4^{-2} أي جميع الايونات المكونة له ويتم التأكد من وجودها في المحلول باستخدام طرائق الكشف الشائعة.

أما عند إذابة $K_3\ [Fe\ (CN)_6]$ في الماء فيتفكك كما يلي :

$$K_3\ [Fe\ (CN)_6] \rightleftharpoons [Fe\ (CN)_6]^{-3} + 3K^{+}$$

حيث تختفي صفة أيونات Fe^{+3} المستقلة وتكون ضمن الايون المعقد $[Fe\ (CN)_6]^{-3}$ أما صفة K^{+} المستقلة تظهر في المحلول حيث يعطي المحلول المعقد كشف K^{+} فقط وهذا يعني أن المركب $Fe(NH_4)_2\ (SO_4)_2$ هو ملح مزدوج بينما المركب $K_3\ [Fe\ (CN)_6]$ هو مركب تناسقي.

نظرية السلسلة Chain Theory :

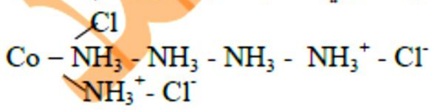
وهي النظرية التي تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض ان الليكندات ترتبط مع بعضها على شكل سلسلة على غرار تكوين السلاسل بين ذرات الكاربون الذي كان معروفاً في الكيمياء العضوية وترتبط مع الايون المركزي لاشباع نوع واحد من التكافؤ.

نظرية فرنر التناسقية Werners Coordination Theory :

وهي النظرية التي تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض ان أكثر العناصر تمتلك نوعين من التكافؤ تكافؤ أولي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي يعرف بعدد التناسق و يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين حيث تتشبع التكافؤات الأولية بأيونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة

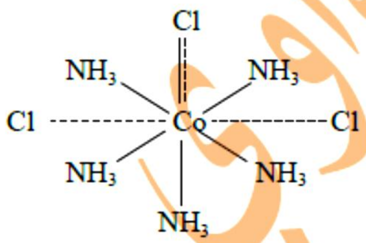
س: كيف مثلت نظرية السلسلة ونظرية فرنر المركب الأتي $CoCl_3 . 5NH_3$ ثم بين التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي حسب نظرية فرنر ثم أكتب الصيغة الجزيئية موضحاً كم ايون يترسب

السلسلة



من الرسم نلاحظ ان واحد من ايونات Cl^- يتصل اتصال مباشر لذلك لايمكن ترسيبه واثنان من أيونات Cl^- لاتتصل اتصال مباشر ويمكن ترسيبه وهذا الرسم يتوافق من التجارب الكيميائية

فرنر



الصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_5Cl)]Cl_2$

نلاحظ أن أحد أيونات الكلوريد قد قامت بإشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الأصرة التي تربطه بالفلز بالخطين المستمر والمتقطع (=========) ولهذا فإن هذا الايون لا يترسب بسهولة عند إضافة الفضة كونه أصبح مرتبطاً بقوة وبصورة مباشرة مع ذرة الكوبلت وداخل المجال التناسقي. كما أن الايون المعقد الموجب هو $[Co(NH_3)_5Cl)]^{+2}$ حيث يحمل شحنة مقدارها (+2).

<u>**الليكند:** جزيء أو أيون سالب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة مانحة واحدة أو أكثر للمزدوجات الإلكترونية.</u>

<u>**عدد التناسق** Coordinate Number :</u> يمثل عدد الأواصر التناسقية والتي تربط الليكندات بالايون الفلزي المركزي وأكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2، 4، 6 أما أعداد التناسق الفردية فهي نادرة. وأعداد التناسق هي التي تحدد الشكل الهندسي للجزيئة.

الليكندات الكيليتية (chelating Ligand).

<u>ج/</u> هي الليكندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الايون المركزي مثل (en) و(EDTA).

ذرة مانحة: هي الذرة التي تمتلك زوج الكتروني حر واحد او أكثر مستعدة للمشاركة به مع مادة ثانية لتكوين أصرة تناسقية وتسمى باللكيند وتمثل قاعدة لويس في المركب التناسقي

<u>قاعدة العدد الذري الفعال The Effective Atomic Number :</u>

((يصبح المعقد التناسقي مستقراً إذا كان مجموع الإلكترونات الموجودة على الفلز أو الايون المركزي والإلكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة $_{36}Kr$ كريتون، $_{54}Xe$ زينون، $_{86}Rn$ رداون)).

الفصل السادس

حسابات التحليل الكيميائي الكمي الوزني والحجمي :

تقدير النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها :

$$\% \text{ للمكون المراد تقديره } = \frac{m \text{ المكون}}{m \text{ النموذج}} \times 100\%$$

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M\,(g/mol)\text{المكون المراد تقديره}}{M\,(g/mol)\text{الصيغة الوزنية}}$$

a، b تمثلان أصغر الأعداد التي يضرب بها البسط والمقام لجعل الصيغتين الكيميائيتين تحويان على نفس العدد من ذرات المكون المراد تقديره و M = الكتلة المولية

m المكون المراد تقديره = G_f × m (كتلة الراسب) الصيغة الوزنية

التركيز المولاري

$$M\,(mol/L) = \frac{n\,(mol)}{V\,(L)}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = M \times M \times V$$

التركيز العياري

$$N = \frac{Eq}{V}$$

$$Eq = \frac{m}{E\,M\,(g/eq)}$$

$$N = \frac{m}{E\,M\left(\frac{g}{eq}\right) \times V(L)}$$

$$m = N \times E\,M \times V(L)$$

$$EM\ \ g/eq = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

حيث Eq = عدد المكافئات

EM = الكتلة المكافئة

N =	η	× M
العيارية	مولات الجزء الفعال	المولارية

التسحيح

عدد مكافئات المادة الاولى Eq = Eq **عدد مكافئات المادة الثانية**

$$Eq \rightarrow \frac{m}{E\,M} \quad \text{or} \quad N \times V(L) \qquad = \qquad Eq \rightarrow \frac{m}{E\,M} \quad \text{or} \quad N \times V(L)$$

مثال 6-2/ تم تحليل نموذج من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي ($BaCl_2 . 2H_2O$) كتلته 1.451g حيث تم تسخين العينة أو النموذج لمدة كافية عند درجة حرارة (125c°) وبعد التبريد في محيط جاف وجد أن الجزء غير المتطاير كانت تساوي 1.236g . جد النسبة المئوية لماء التبلور في النموذج.

$$BaCl_2 . 2H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} BaCl_2 + 2H_2O$$

العينة قبل التسخين   العينة بعد التسخين   الجزء المتطاير

$$m_{H2O} = m_{BaCl2 . 2H2O} - m_{BaCl2}$$

$$m_{H2O\,(g)} = 1.451 - 1.236 = 0.215g$$

$$\% H_2O = \frac{m_{H2O(g)}}{m_{BaCl2 . 2H2O\,(g)}} \times 100\%$$

$$\% H_2O = \frac{0.215}{1.451} \times 100\% = 14.81\%$$

وزاري ٢٠١٣

مثال 6-3: تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية للكاربون فية بطريقة التطاير المباشر فبعد حرق 15.24 mg من المركب بوجود غاز O_2 في وسط مناسب وجد ان كتلة غاز CO_2 تساوي 22.36 mg أحسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في المركب.

$$\text{النسبة المئوية للكاربون } \% = \frac{m \text{ الكاربون}}{m \text{ العينة}} \times 100\%$$

يمكن حساب كتلة الكاربون من كتلة غاز CO_2 الناتج لان مصدر هذا الغاز هو احتراق عنصر الكاربون

$$C \longrightarrow CO_2$$

$$m\,C = m\,CO_2 \times \frac{M_C}{M_{CO2}} \Rightarrow \quad mC = 22.36 \times \frac{12}{44} = 6.1 \text{ mg}$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{المركب}}} \times 100\%$$

$$\% C = \frac{6.1}{15.24} \times 100\% \longrightarrow = 40\%$$

مثال 6-4 : أحسب المعامل الوزني للكلور (مكون يراد تقديره) علماً أن الكتلة المولية للكلور = 35.5 g/mol في راسب كلوريد الفضة AgCl (صيغة وزنية) علماً أن الكتلة المولية AgCl = 143.5 g/mol

ج

$$G_{f\,(Cl)} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{cl}}{M_{AgCl}}$$

بما كلتا الصيغتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من ذرات الكلور لذلك تكون قيم a و b متساوية لذلك فالعامل الوزني للكلور في كلوريد الفضة G_f

$$G_{f\,(Cl)} = \frac{35.5}{143.5} = 0.25$$

ت٦-٥/ تمت معاملة 120mg من مركب عضوي مع حامض النتريك ثم أضيف إلى المحلول للنموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى الكلور كمياً على هيئة AgCl. احسب النسبة المئوية للكلور (M = 35.5 g/mol) Cl في المركب إذا علمت أن كتلة AgCl المترسبة (153 mg). والكتلة المولية AgCl = 143.5 g/mol

$$G_{f\,(Cl)} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Cl}}{M_{AgCl}}$$

$$G_{f\,(Cl)} = \frac{1}{1} \times \frac{35.5}{M_{143.5}}$$

$$G_{f\,(Cl)} = 0.247$$

الصيغة الوزنية (كتلة الراسب) $G_f \times m$ = المكون المراد تقديره m

$m\,Cl = G_{f\,(Cl)} \times m\,Agcl$

$m\,Cl = 0.247 \times m\,153$

$m\,Cl = 37.85\ mg$

$$\%\,Cl = \frac{m\ \text{الكلور}}{m\ \text{العينة}} \times 100\% \longrightarrow \%\,Cl = \frac{37.85}{120} \times 100\% \longrightarrow = 31.5\ \%$$

س/ تم ترسيب محتوى الألمنيوم الموجود في عينة كتلتها (0.764g) بعد إذابتها على هيئة $Al_2O_3 \cdot x\,H_2O$ باستعمال زيادة من محلول الامونيا المائي NH_4OH وبعد فصل الراسب المتكون وغسله تم تجفيفه إلى Al_2O_3 جد :

١)ما صيغة الترسيب والصيغة الوزنية.

٢-هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية ولماذا.

٣-احسب النسبة المئوية لـ Al_2O_3 في العينة إذا علمت أن كتلة الراسب تساوي 0.127g

٤-احسب النسبة المئوية للالمنيوم في العينة مع العلم أن الكتلة المولية لـ Al_2O_3 تساوي 102 g/mol والكتلة المولية للالمنيوم = 27 (g/mol)

ج/ ٣- $\%\,Al_2O_3 = 16.62\ \%$ ٤- $\%Al = 8.8\%$

س١٦ (أسئلة الفصل) تم تحليل أحد هاليدات الباريوم $BaX_2 \cdot 2H_2O$ حيث X تعني هالوجين بطريقة وزنية وذلك بإذابة 0.266g من هذا الملح في 200mL من الماء وإضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لإتمام ترسيب الباريوم (الكتلة المولية له 137g/mol) على هيئة $BaSO_4$ كتلته المولية 233g/mol فإذا علمت أن كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي 0.254g ما نوع الهالوجين الذي تمثله X في ملح الباريوم.

الحل/

$$m\,BaX_2 \cdot 2H_2O = m\,BaSO_4 \times \frac{M_{BaX_2 \cdot 2H_2O}}{M_{BaSO_4}}$$

$$0.266 = 0.254 \times \frac{M_{BaX_2 \cdot 2H_2O}}{233}$$

$$M\,BaX_2 \cdot 2H_2O = \frac{233 \times 0.266}{0.254}$$

$$M\,BaX_2 \cdot 2H_2O = 244\ g/mol$$

$$137 + 2X + 2\,(1 \times 2 + 16) = 244$$

$2X = 244 - 173$

$2X = 71$

$X = \frac{71}{2}$

$X = 35.5$ g/mol

∴ الهالوجين هو عنصر الكلور لأن الكتلة الذرية له تساوي 35.5.

س١٧(أسئلة الفصل)/ عند إذابة 0.5g من ملح غير نقي (NaI) كتلته المولية (150g/mol) في الماء وإضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على (0.744g) من يوديد الفضة (M AgI = 235 g/mol). احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي.

الحل/

$m_{NaI} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{NaI}}{M_{AgI}} \times m\ AgI$

كتلة المكون المراد تقديره

$= \frac{1}{1} \times \frac{150}{235} \times 0.744$

$m_{(NaI)} = 0.47489g$

$\%(NaI) = \frac{m_{NaI}(\text{نقي})}{m_{NaI}(\text{غير نقي})} \times 100\%$

$= \frac{0.47489}{0.5} \times 100\%$

$\%(NaI) = 94.9\%$

س ٩(أسئلة الفصل)/ ما هي مولارية وعيارية هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ المحضر بإذابة 9.5g من هذه المادة في (2L) من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض – قاعدة.

$M_{Ba(OH)_2} = 1 \times 137 + 2 \times 16 + 2 \times 1 = 171 g/mol$

الكتلة المولية

$1) M = \frac{n\ (mol)}{V(l)} = \frac{\frac{9.5}{171}}{2} = \frac{0.0555}{2} = 0.0275\ M$

التركيز المولاري

$2) EM = \frac{171}{2} = 85.5\ g/eq$

$N = \frac{\frac{m}{EM}}{V} = \frac{\frac{9.5}{85.5}}{2} = 0.0555\ eq/L$

أو $N = \eta \times M \Rightarrow N = 2 \times 0.0275 = 0.0555$

تمرين/ تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الآتي :

$Ni^{+2} + 4CN^{-} \rightarrow [Ni(CN)_4]^{-2}$

فإذا علمت أن 160mg من العينة قد استهلكت في تسحيح 38.3 ml من محلول KCN القياسي بتركيز (0.137N) للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 علماً أن ($M\ Ni_2O_3 = 165.4\ \frac{g}{mol}$) في العينة.

الحل/

عدد مكافئات KCN = عدد مكافئات Ni_2O_3

$$\frac{m_{Ni_2O_3}}{EM} = N \times V$$

$$\frac{m_{Ni_2O_3}}{\frac{165.4}{8}} = 0.13 \times \frac{38.3}{1000}$$

$$\frac{m_{Ni_2O_3}}{20.675} = 0.137 \times 0.0383$$

$$m_{Ni2O3} = 20.675 \times 0.137 \times 0.0383$$

$$m_{Ni2O3} = 0.10848g$$

$$\% Ni_2O_3 = \frac{m_{Ni_2O_3}}{m \text{ العينة}} \times 100 \%$$

$$= \frac{0.10848}{\frac{160}{1000}} \times 100 \%$$

$$= 67.8 \%$$

ت١-١٣ تمت معايرة 0.958g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH كتلته المولية (M = 60 g/mol) بالتسحيح مع NaOH القياسي بتركيز (0.225N) فإذا علمت أن حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 ml. احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة.

الحل/

عدد مكافئات NaOH = عدد مكافئات CH_3COOH

$$\frac{m}{EM} = N \times V (L)$$

$$\frac{\frac{m}{M}}{n} = 0.225 \times \frac{33.6}{1000}$$

$$\frac{m}{\frac{60}{1}} = 0.225 \times 0.0336$$

$$m = 60 \times 0.225 \times 0.0336$$

$$m = 0.4536 \text{ g}$$

$$\% CH_3COOH = \frac{m_{CH_3COOH}}{m \text{ العينة}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.4536}{0.958} \times 100\%$$

$$= \% 47.34$$

س٨ (أسئلة الفصل) / ما هي مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك HCl اذا علمت أن 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ 43.2 mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم.

الحل/

$\eta \times M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH} \times \eta$

$1 \times M_{HCl} \times 36.7 = 0.236 \times 43.2 \times 1$

$M_{HCl} = \frac{0.236 \times 43.2}{36.7}$

$= \frac{10.1952}{36.7}$

$M_{HCl} = 0.2777\ mol/L$

س (واجب)/ أذيب 0.804g من عينة لخام الحديد فإذا علمت أن المحلول Fe^{+2} الناتج قد استهلك عند تسحيحه مع محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ القياسي بتركيز 0.112 عياري حسب التفاعل التالي حجماً مقداره (47.2 ml) احسب النسبة المئوية للحديد.

(M = 56 g/mol) في خام الحديد

$$5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

ج ::36.815 %

س ١١ (أسئلة الفصل) / ما هو حجم $KMnO_4$ الذي تركيزه (0.2 M) اللازم لتسحيح تفاعل تأكسد واختزال (40ML) من محلول (0.1M) كبريتات الحديدوز في محيط حامضي؟ معادلة التسحيح

$$10\ FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 5\ Fe_2\ (SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\ H_2O + 2MnSO_4$$

$\eta \times M_{KMnO4} \times V_{KMnO4} = M_{FeSO4} \times V_{FeSO4} \times \eta$

$5 \times 0.2 \times V_{KMnO4} = 0.1 \times 40\ Ml \times 1$

$V = \frac{0.1 \times 40}{0.2 \times 5} = 4\ ML$ حجم $KMnO_4$ اللازم للتسحيح

س١٥/(أسئلة الفصل) لمعايرة محلول NaOH وإيجاد تركيزه بشكل مضبوط تم تسحيح 25ml منه مع حامض الكبريتيك ذو تركيز 0.08m وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول إلى نقطة النهاية هو 47.1ml. احسب التركيز المولاري لمحلول NaOH ثم جد عدد غرامات NaOH في 500ml من هذا المحلول.

عدد مكافئات H_2SO_4 = عدد مكافئات NaOH

$N \times V = N \times V$ (

$\eta \times M \times V = n \times M \times V$

$2 \times 0.08 \times 47.1 = 1 \times M \times 25$

$M = \frac{0.16 \times 47.1}{25} \Rightarrow M = 0.3\ mol / L$

$M_{(NaOH)} = \frac{n}{V_L} \Rightarrow 0.3 = \frac{n}{\frac{500}{1000}} \Rightarrow n = 0.15\ mole$

$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = 0.15 \times 40 \Rightarrow m = 6g$

(٢١أسئلة الفصل) أضيف 20 ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3N إلى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض فتحررت كمية من اليود التي تم تسحيحها مع محلول ثايو كبريتات الصوديوم (158 g/mole) $Na_2S_2O_3$ حسب التفاعل الآتي :

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث استهلك 25 ml من هذا المحلول للوصول إلى نقطة النهاية.

أ–احسب عيارية $Na_2S_2O_3$.

ب–عدد غرامات $Na_2S_2O_3$ في (1L) من هذا المحلول.

الحل/

أ)نستخرج عدد مكافئات $KMnO_4$ والتي تساوي مكافئات KI وهذه تساوي مكافئات I_2.

$$\text{عدد مكافئات } KMnO_4 = N \times V_{(L)}$$

$$= 0.3 \times \frac{20}{1000}$$

$$\text{عدد مكافئات } KMnO_4 = 0.006 = \text{مكافئات } KI = \text{مكافئات } I_2$$

$$\text{عدد مكافئات } I_2 = \text{عدد مكافئات } Na_2S_2O_3$$

$$0.006 = N \times V_{(L)} \Rightarrow 0.006 = N \times \frac{25}{1000}$$

$$N = \frac{0.006}{0.025} = 0.24\ eq/L$$

ب)

$$N = \frac{\frac{m}{EM}}{V_{(L)}} \Rightarrow 0.24 = \frac{\frac{m}{158}}{1}$$

$$m = 0.24 \times 158$$

$$m = 37.92\ g$$

س أسئلة الفصل/ ما كتلة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M = 233g/mol) التي تترسب تماماً عند مزج كمية كافية من محلول $BaCl_2$ (M = 208 g/mol) مع 100ml من H_2SO_4 (M = 98g/mol) علماً بأن 20ml من نفس الحامض تحتاج إلى 16ml من NaOH تركيزها 0.10M لمعادلته.

$$\text{عدد ملي مكافئات } H_2SO_4 = \text{عدد ملي مكافئات } NaOH$$

$$N \times V = N \times V$$

$$\eta \times M \times V_{(ml)} = \eta \times M \times V_{(ml)}$$

$$1 \times 0.1 \times 16 = 2 \times M \times 20$$

$$M_{H2SO4} = \frac{0.1 \times 16}{2 \times 20} = 0.04\ mol/L$$

$$M_{(H2SO4)} = \frac{m}{M \times V_{(L)}} \Rightarrow 0.04 = \frac{m}{98 \times \frac{100}{1000}}$$

$$m = 0.04 \times 98 \times 0.1 \Rightarrow m = 0.392g$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

$$m_{\ BaSO4} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{BaSO_4}}{M_{H_2SO_4}} \times m_{\ H2SO4}$$

$$= \frac{1}{1} \times \frac{233}{98} \times 0.392$$

$$m_{\ BaSO4} = 0.932g$$

ملاحظة : يمكن إيجاد كتلة $BaCl_2$ المتفاعلة ومن خلالها يمكن إيجاد كتلة $BaSO_4$ المترسبة والتي تساوي 0.932g.

المجموعة	العامل المرسب للمجموعة	ايونات المجموعة	صيغة الراسب
I	حامض HCl المخفف	$Hg_2^{+2}, Pb^{+2}, Ag^{+}$	$AgCl,\ Hg_2Cl_2, PbCl_2$
II	كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود HCl المخفف	$Cd^{+2}, Bi^{+3}, Cu^{+2}, As^{+3}$ $Sn^{+2}, Sb^{+3}, Hg^{+2}, Pb^{+2}$	$HgS, CuS, CdS, Sb_2S_3,$ $Bi_2S_3, SnS, PbS, As_2S_3$
A III	$NH_4Cl + NH_4OH$ هيدروكسيد الامونيوم + كلوريد الامونيوم	$Fe^{+3}, Cr^{+3}, Al^{+3}$	$Cr(OH)_3$ $Fe(OH)_3, Al(OH)_3$
B	كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl	Ni^{+2}, Co^{+2} Mn^{+2}, Zn^{+2}	$MnS, CoS,$ NiS, ZnS
IV	$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4OH و NH_4Cl	$Ba^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}$	$BaCO_3$ $SrCO_3, CaCO_3$
V	تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	$Na^{+}, K^{+},$ NH_4^{+}, Mg^{+2}	

يجب حفظ أيونات كل مجموعة مع العامل المرسب للمجموعة اما المجموعة الاولى

يجب حفظ الايونات و العامل المرسب وطريقة الفصل بين كل أيونات

س١/ كيف يمكن فصل أيونات المجموعة الأولى وتحليل أيون Pb^{+2} $(Ag^{+}, Hg_2^{+2}, Pb^{+2})$؟

ج/ يتم فصل ايونات المجموعة الأولى عن بقية مجاميع الايونات الموجبة الأخرى في المحلول وذلك بإضافة حامض HCl المخفف فتترسب بشكل كلوريدات ($PbCl_2$, Hg_2Cl_2, AgCl) ويمكن فصلها بالترشيح.

ويتم الكشف عن ايون Pb^{+2} كما يلي :

أ-يذوب راسب $PbCl_2$ في الماء المغلي بينما لا يتأثر AgCl و Hg_2Cl_2 عند إضافة الماء المغلي إلى مزيج الرواسب ويمكن فصل محلول $PbCl_2$ عن الراسب بالترشيح ثم يضاف محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 إلى المحلول الذي يحتوي على ايونات Pb^{+2} فيتكون راسب اصفر من كرومات الرصاص $PbCrO_4$ وحسب المعادلة الآتية :

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

راسب اصفر

طرائق الترسيب Precipition Methods :

تتضمن هذه الطرائق عدد من الخطوات التي يجب عملها وهي على النحو الآتي :

١-إذابة كتلة معلومة من العينة بمذيب مناسب.

٢-ترسيب المكون المراد تقديره من محلول العينة على هيئة مركب شحيح الذوبان (راسب) وبصيغة كيميائية تدعى صيغة الراسب ويتم ذلك بواسطة العامل المرسب.

٣-فصل وعزل الراسب المتكون من المحلول بعملية الترشيح.

٤-غسل الراسب بإضافة محلول غسيل مناسب للتخلص من الملوثات العالقة على سطح الراسب.

٥-تجفيف الراسب لتحويل صيغة الراسب إلى صيغة وزنية ملائمة للتخلص

س/ ما هي الشروط الواجب توفرها في المحاليل المستخدمة في غسل الراسب؟

ج/ ١-أن لا تؤثر على ذوبانية الراسب بل تساعد على ذوبان الملوثات فقط.

٢-أن لا تكون مركبات متطايرة مع الراسب.

٣-أن يكون المحلول المستعمل لغسل الراسب سهل التطاير للتخلص منه لاحقاً.

س/ ما هي العوامل التي تؤدي إلى نجاح عملية التحليل الوزني والحصول على نتائج دقيقة؟

ج/ ١-يجب أن يكون الراسب ذات قابلية ذوبان قليلة جداً لتتم عملية تقدير المكون بدقة.

٢-يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب حيث تكون أقل عرضة للتلوث ولا تمر من خلال وسط الترشيح.

٣-يجب أن يكون الراسب مادة نقية وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة.

ملاحظة : دقائق الراسب ذات الحجم الكبير تكون أقل عرضة للتلوث من محيط الترسيب.

س/ ما هي الشروط المؤثر في إجراء عملية الترسيب للحصول على راسب متبلور؟

ج/ ١)**طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي**: $BaSO_4$ تميل إلى تكوين راسب بلوري عند مقارنتها مع AgCl وتحت نفس الظروف.

٢)**درجة الحرارة** : إجراء عملية الترسيب في درجات الحرارة العالية تؤدي إلى تكوين راسب متبلور (علل) حيث عملية الترسيب تكون بطيئة. (ج) لان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة ذوبانية معظم الرواسب ويعني ذلك بطء الترسيب واتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات

٣)**ذوبانية الراسب** : الرواسب ذات الذوبانية العالية نسبياً في محيط الترسيب تميل إلى تكوين رواسب بلورية.

٤)**تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب** : يفضل إجراء الترسيب من محاليل مخففة.

س/ ما هي الشروط التي تتصف بها المواد القياسية؟

ج/ ١) يجب أن تكون ذات نقاوة عالية.

٢) يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي (الرطوبة أو O_2 او CO_2).

٣) يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل

٤) يفضل أن يكون لها كتلة مكافئة عالية (علل) لتقليل الخطأ الذي ينتج أثناء عملية الوزن.

٥) يفضل أن لا تكون سامة.

٦) يفضل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة.

س/ **ما هي الشروط التي يجب أن تتصف بها التفاعلات الكيميائية التي تدخل في عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح؟**

ج/ ١- يجب أن يكون التفاعل بسيط ويمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متوازنة.

٢- يجب أن يكون التفاعل غير انعكاسي.

٣- يجب أن يحدث التفاعل بشكل سريع جداً.

٤- يجب أن تتوفر وسيلة معينة لتعيين نقطة نهاية التفاعل.

المتداخلات: هي المواد أو العناصر التي تؤدي وجودها في العينة الى عدم أمكانية التقدير المباشر لاحد مكوناتها

طرائق التطاير :

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني والتي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة او غير مباشرة .

التسحيح Titration :

عملية إضافة تدريجية للمحلول القياسي من انبوبة زجاجية مدرجة تدعى بالسحاحة إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي وتستمر هذه الاضافة لحين الوصول الى نقطة نهاية التفاعل ويكون الغاية منها هي أيجاد تركيز المحلول المجهول بدلالة المحلول القياسي.

نقطة التكافؤ :

هي نقطة نظرية (افتراضية) يكون من المفروض عندها ان تتكافئ كمية المادة القياسية المضافة من السحاحة مع كمية المادة المجهولة الموجودة في الدورق المخروطي

نقطة نهاية التفاعل:

التي يكتمل فيها التفاعل في عملية التسحيح وتحدد هذه النقطة عملياً من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول كتغير لون المحلول ويتم ذلك بواسطة الدلائل.

خطأ التسحيح:

هم مقياس لمدى الاختلاف بين مواقع نقطة التكافؤ (النظرية) ونقطة نهاية التفاعل المقاسة عملياً في عملية التسحيح

علل/يفضل استعمال التركيز العياري في حسابات التحليل الحجمي المعتمدة على التسحيح

ج/ وذلك لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول واحد أو اكثر من الصنف الفعال فيها.

الفصل السابع

((الكيمياء العضوية))

س/ وضح ميكانيكية تفاعل الاثيلين مع بروميد الهيدروجين.

ج/ ١–يتفكك بروميد الهيدروجين إلى (H^+) بروتون و(Br^-) وايون بروميد السالب

$$H-Br \longrightarrow H^+ + Br^- :$$

بروميد الهيدروجين   الكتروفيل   نيوكليوفيل

$$H^+ + CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2^+$$

ايون الكاربونيوم

$$CH_3-CH_2^+ + Br^- \longrightarrow CH_3-CH_2-Br$$

بروميد الاثيل / غير نظامية

س/ اكتب تفاعل إضافة HCl مرة إلى (١ – بيوتين) وأخرى إلى (٢ – بيوتين).

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle Cl}{}}CH-CH_3$$

١ – بيوتين   ٢ – كلورو بيوتان

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

٢– بيوتين   ٢ – كلوروبيوتان

س/ اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الآتية :

١- تحضير (٢ – برومويبوتان) من الكين مناسب.

٢- إضافة حامض HCl إلى (٢ – مثيل بروبين)

1)

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{CH}}}-CH_3$$

١ – بيوتين   ٢ – برومو بيوتان

2)

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

٢ – كلورو – ٢– مثيل بروبان

س/ ١) حضر ٢ – مثيل – ٢ – بروبانول من هاليد الكيل مناسب.

٢) حضر 2– مثيل – 1 – بيوتين من هاليد الكيل مناسب.

1)

$$CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + KCl$$

2)

$$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{Cl}{\overset{|}{CH_2}} + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + KCl + H_2O$$

1 – كلورو – 2 – مثيل بيوتان   2– مثيل – 1 – بيوتين

س/ وضح بالمعادلة الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة :

١) محلول KOH الكحولي مع 1 – برومو – 3– اثيل بنتان.

الحل/

$$2)\ CH_3-CH_2-\underset{CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$$

1–برومو–3–اثيل بنتان   3–اثيل–1–بنتين

س/ ما هي الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتلة المولية **74g/mol**

$C_nH_{(2n+2)}O = M \Rightarrow 12n + 2n + 2 + 16 = 74$

$14n = 74 - 18 \Rightarrow 14n = 56 \Rightarrow n = 4$

∴ الصيغة الجزيئية هي $C_4H_{10}O$ الصيغ البنائية المحتملة :

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

١–بيوتانول كحول أولي (1°)

$CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_3$

٢–بيوتانول كحول ثانوي (2°)

$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - OH$

٢–مثيل–١–بروبانول كحول أولي (1°)

$CH_3 - C(CH_3)(OH) - CH_3$

٢–مثيل–٢–بروبانول كحول ثالثي (3°)

س/ حضر ٢–بيوتانول من ١–بيوتين

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H^+\ OSO_3H \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2 - CH(OSO_3H) - CH_3$$

١–بيوتين   مركز

$$CH_3 - CH_2 - CH(OSO_3O) - CH_3 + H - O - H \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_3 + H_2SO_4$$

٢–بيوتانول   مخفف

س/ حضر الايثانول من الاثيلين

$$CH_2 = CH_2 + H\ OSO_3H \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2 - OSO_3H$$

مركز

$$CH_3 - CH_2 - OSO_3H + H - O - H \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2 - OH + H_2SO_4$$

مخفف

س/ ميز كيميائياً بين ١–لبروبانول و ٢–بروبانول و ٢–مثيل –٢– بروبانول.

ج/ ١- لا يتفاعل كاشف لوكاس مع ١-بروبانول (كحول أولي) في درجة حرارة الغرفة.

٢- يتفاعل كاشف لوكاس مع ٢-بروبانول بعد حوالي خمسة دقائق وتتكون عكرة في المحلول بسبب تكون ٢-كلورو بروبان.

٣- يتفاعل كاشف لوكاس مع(٢- مثيل -٢-بروبانول) مباشرة وتتكون عكرة في المحلول بسبب تكون ٢- كلورو-٢-مثيل بروبان كما في المعادلات الآتية :

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + HCl \xrightarrow[\text{اللامائي}]{ZnCl_2} N.R$$ لا يحدث تفاعل

١- بروبانول

$$CH_3-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-CH_3 + HCl \xrightarrow[\text{اللامائي}]{ZnCl_2} CH_3-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}-CH_3 + H_2O$$

٢- بروبانول ← ٢-كلوروبروبان

$$CH_3-\underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{OH\\|}}{C}}-CH_3 + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-\underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{Cl\\|}}{C}}-CH_3 + H_2O$$

٢-مثيل-٢-بروبانول ← ٢-كلورو -٢- مثيل بروبان

س/ علل/ عند سحب جزيء ماء من ٢-بيوتانول يكون الناتج ٢-بيوتين وليس ١-بيوتين (مع ذكر المعادلات).

ج/ لأنه عند سحب مجموعة (OH-) من ذرة كاربون مع ذرة هيدروجين من ذرة الكاربون المجاورة لذرة الكاربون التي تحمل (OH-) والتي تحمل أقل عدد من ذرات الهيدروجين وفقاً لقاعدة سيتزيف للحذف والتي تنص <u>(أن الايون الموجب H^+ يسحب من ذرة الكاربون الحاملة أقل عدد من ذرات الهيدروجين المجاورة لذرة الكاربون التي يسحب منها الايون السالب).</u>

س/ حضر ٢-بيوتين من كحول مناسب. <u>**التعليل والسؤال نفس الجواب**</u>

$$CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\O-H}}{CH}-CH_3 + H^+ \xrightarrow[170c^\circ]{\Delta} CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\+O-H\\H}}{CH}-CH_3$$

٢-بيوتانول ← ايون الاوكسونيوم

$$CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\+O-H\\H}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH_2-C^+H-CH_3 + H_2O$$

ايون الكاربونيوم

$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-{}^{+}CH-CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH=CH-CH_3+H^{+}$$

٢–بيوتين

س/ ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الآتية :

١) ١–بيوتانول ٢) ٢–بيوتانول ٢) ٢–مثيل –٢– بروبانول

1)

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{[O]} CH_3-CH_2-CH_2-COOH+H_2O$$

١–بيوتانول بيوتانال بيوتانويك

2)

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3+H_2O$$

٢–بيوتانول ٢–بيوتانون ماء

3)

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow{KCr_2O_7/H^+} N.R$$

٢–بيوتانول

س/ مركب عضوي يحتوي على أربع ذرات كاربون يستجيب لكاشف لوكاس وعند أكسدته يعطي كيتون ما هي الصيغة البنائية له وما اسمه النظامي واكتب التفاعلات اعلاه مع ذكر اسماء النواتج.

الحل/ بما أن المركب يستجيب لكاشف لوكاس لذلك فهو كحول بما أن عند أكسدته يعطي كيتون لذلك فهو كحول ثانوي

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

٢–بيوتانول

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3+HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{CH}-CH_3+H_2O$$

٢–بيوتانول اللامائي ٢–كلوروبيوتان ماء

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4} CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3+H_2O$$

٢–بيوتانول ٢–بيوتانون ماء

س/حضر ميثوكسي الميثان من كحول مناسب.

$$CH_3-OH + Na \longrightarrow CH_3-ONa + \frac{1}{2}H_2$$

ميثانول   صوديوم   ميثوكسيد الصوديوم

$$CH_3-ONa + CH_3-Cl \longrightarrow CH_3-O-CH_3 + NaCl$$

ميثوكسيد الصوديوم   كلوريد صوديوم   ميثوكسي ميثان

س/حضر ايثوكسي ايثان من كحول.

$$CH_3-CH_2-OH + Na \longrightarrow CH_3-CH_2-ONa + \frac{1}{2}H_2$$

ايثانول   ايثوكسيد الصوديوم

$$CH_3-CH_2-ONa + CH_3-CH_2-Cl \longrightarrow CH_3-CH_2-O-CH_3\,CH_2\,CH_3 + NaCl$$

ايثوكسيد الصوديوم   كلورو ايثان   ايثوكسي ايثان

س/ ميز بين ميثوكسي ميثان والايثان.

يتفاعل ميثوكسي ميثان مع حامض الكبريتيك المخفف وبالتسخين فينتج كحول المثيل (ميثانول).

$$CH_3-O-CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2\,CH_3-OH$$

أما الايثان فلا يتفاعل مع حامض الكبريتيك المخفف

$$CH_3-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} N.R$$ (لا يحدث تفاعل)

س: كيف تميز عملياً بين مركب البروبانال والبروبانون باستخدام :

. أ- كاشف تولن.   ب- محلول فهلنك

أ)الروبانال يستجيب لكاشف تولن ويكون مرآة فضية

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,ONH_4^{+} + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

كاشف تولن   ملح الحامض الكاربوكسيلي   مرآة فضية

أما للكيتونات فلا تستجيب لكاشف تولن

$$CH3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH3 + Ag\,(NH_3)_2\,OH \rightarrow N.R$$

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Cu^{+2} + 5OH^{-} \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{-} + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

بروبانال   في معقد   راسب احمر

$$CH3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH3 + Cu^{+2} + OH^{-} \rightarrow N.R$$ لا يحدث تفاعل

في معقد

س/ اكتب تفاعل إضافة الهيدرازين إلى البروبانال.

$$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{H}{|}}{C} = O + H_2 - N - NH_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{H}{|}}{C} = N - NH_2 + H_2O$$

بروبانال

مهم س/ حضر حامض البروبانويك من :

١- بروميد الاثيل   ٢- البروبانال

1) $$CH_3 - CH_2 - Br + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3 - CH_2Mg\,Br$$

$$CH_3 - CH_2Mg\,Br + CO_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O\,Mg\,Br$$

$$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{//}}{C} - O - MgBr \xrightarrow{H_2O/\,H^+} CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{//}}{C} - OH$$

2)

$$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{//}}{C} - H \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/\,H^+} CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{//}}{C} - OH$$

بروبانال   [O]   حامض البروبانويك

واجب س/ من كحول البيوتانول حضر حامض البيوتانوي

ت٧-٢٤/ مبتدئاً بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك.

ت٧-٢٧/   ١- مبتدئاً بالميثانول حضر اثيل بنتانوات.

٢- من الايثانول حضر اثيل بروبانوات.

٣- من كلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات.

س/ مبتدءاً بالايثانال حضر البروبانويك

$$CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-CH_2-OH$$

ايثانال　　　　　ايثانول

$$3CH_3-CH_2-OH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_2-CH_2Cl - H_3PO_3$$

ايثر جاف　　　　كلوريد الاثيل

$$CH_3-CH_2-Cl + Mg \longrightarrow CH_3-CH_2MgCl$$ كلوريد المغنيسيوم الاثيلي

$$CH_3-CH_2\ MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3\ CH_2COOMgCl$$

$$CH_3\ CH_2COOMgCl + HCl \longrightarrow CH_3\ CH_2-COOH + MgCl_2$$

حامض بروبانويك

س/ مبتدئاً بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl + CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2-CH_3 + HCl$$

كلوريد الاستيل　　كحول الاثيل　　　　اثيل ايثانوات

تمرين 7 – 28 : اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي

$$HCOO\ CH_2\ CH_3 + H_2O \underset{}{\overset{H+}{\rightleftharpoons}} HCOOH + CH_3-CH_2\ OH$$

اثيل ميثانوات　　　حامض الميثانويك　　　ايثانول

$$HCOO\ CH_2\ CH_3 + NaOH \underset{\Delta}{\overset{H2O}{\longrightarrow}} HCOONa + CH_3-CH_2\ OH$$

ميثانوات الصوديوم

س٧–٧/ اكتب الصيغ البنائية المحتملة لكل من المركبات الاتية مع تبيان المجموعة الوظيفية فيها واكتب اسمائها حسب نظام ايوباك.

الحل/

<u>C_4H_9OH</u>

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

١–بيوتانول

$$CH_3-\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-CH_2-OH$$

٢–مثيل–١–بروبانول

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$$

(OH above the CH)

٢-بيوتانول

$$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_3$$
OH

٢-مثيل-٢-بروبانول

المجموعة الوظيفية هي (-OH)

C_2H_7N

$CH_3 - CH_2 - NH_2$

امينو ايثان

حسب نظام الايوباك

$$CH_3 - \overset{\overset{H}{|}}{N} - CH_3$$

ثنائي مثيل امين

حسب التسمية الشائعة

وحسب نظام الايوباك

المجموعة الوظيفية : مجموعة امين $(-NH_2)$

C_4H_8O

أ- الالديهايد

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{H}{|}}{C} = O$$

بيوتانال

$$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} - \overset{\overset{O}{||}}{C} - H$$

٢-مثيل بروبانال

ب- الكيتون

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - CH_2 - CH_3$$ بيوتانون

المجموعة الوظيفية في كل منهما / مجموعة الكاربونيل $- \overset{\overset{O}{||}}{C} -$

$C_4H_8O_2$

أ- الحوامض الكاربوكسيلية :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - OH$$

حامض بيوتانويك

$$\begin{array}{l} \quad\quad\; CH_3\;\; O \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; \| \\ CH_3 - C - C - OH \end{array}$$

حامض ٢-مثيل بروبانويك

ب- الاسترات :

$CH_3 - CH_2 - COO\,CH_3$ مثيل بروبانوات

$CH_3 - COO - CH_2 - CH_3$ اثيل بروبانوات

$H - COO - CH_2 - CH_2 - CH_3$ بروبيل ميثانوات

$$\begin{array}{l} H - COO - CH - CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\, | \\ \quad\quad\quad\quad\;\;\, CH_3 \end{array}$$

ايزو بروبيل ميثانوات

المجموعة الوظيفية / استر $-COOR'$

٧-٢٢ يتكون المركب (A) من ثلاث ذرات كاربون يتأكسد ليعطي المركب (B) وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك، وعند تفاعل المركب (A) مع فلز الصوديوم ينتج المركب (C)، أما إذا اختزل المركب (B) فإنه يعطي المركب (A) :

أ) أكتب الصيغ البنائية لكل من A و B و C.

ب) اكتب المعادلات الكيميائية لتكوين المركبات : A و B و C

س٧-٢٢/ أ)الصيغة البنائية لـ A هي

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; OH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3 - CH - CH_3 \end{array}$$

٢- بروبانول

الصيغة البنائية لـ B هي

$$\begin{array}{l} \quad\quad\; O \\ \quad\quad\; \| \\ CH_3 - C - CH_3 \end{array}$$

بروبانون

الصيغة البنائية لـ C هي :

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ \quad\quad\quad ONa \end{array}$$

ايزو بروكسيد الصوديوم (الكوكسيد الصوديوم)

ب)

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3 + H_2O$$

٢- بروبانول   بروبانون

المركب -A-   المركب -B-

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3 + Na \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{CH}-CH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

المركب -A-   المركب -C-

$$CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

المركب -B-   المركب -A-

ت٧-٢٩/ حضر اثيل امين من هاليد الكيل مناسب.

ت٧-٣٠/ حضر بروبيل امين باستخدام كحول مناسب.

س١٩) مبتدئاً من الاثيلين $CH_2 = CH_2$ بين بالمعادلات تحضير كل من :

أ) الايثانال.   ب) اثيل كلوريد المغنيسيوم.   ج) اثيل هكسانوات.

أ)

$$\underset{\text{اثيلين}}{CH_2 = CH_2} \xrightarrow[H_2O]{\text{مركز } H_2SO_4} \underset{\text{ايثانول}}{CH_3-CH_2\,OH} \xrightarrow[KMnO_4\,/\,H_2SO_4]{[O]} \underset{\text{ايثانال}}{CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H} + H_2O + \underset{\text{مخفف}}{H_2SO_4}$$

ب)

$$\underset{\text{ايثين}}{CH_2 = CH_2} + \underset{\text{كلوريد الهيدروجين}}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{كلورو ايثان}}{CH_3-CH_2Cl}$$

$$CH_3-CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3-CH_2\,Mg\,Cl$$ اثيل كلوريد المغنيسيوم

ج)

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{مركز}} CH_3 - CH_2 - OH + H_2SO_4\ \text{مخفف}$$

ايثانول

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–COOH + CH_3–CH_2–OH \rightleftharpoons CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2 - COOC_2H_5 + H_2O$$

حامض الهكسانويك ايثانول اثيل هكسانوات

الفصل الثامن

الكاربوهيدرات : هي مركبات عضوية تحتوي على الكاربون والهيدروجين والأوكسجين وتكون فيها نسبة الأوكسجين مرتفعة وصيغتها التركيبية $(CH_2O)_n$ أو $C_n(H_2O)_n$ حيث ترتبط كل ذرة كاربون بالذرات المكونة لجزيء الماء وأسم الكاربوهيدرات مشتق من carbon وماء Hgdrate وتقسم إلى :

أ– كاربوهيدرات معقدة.

ب– كاربوهيدرات بسيطة.

والكاربوهيدرات لها تركيبان حلقي ومستمر وهي في حالة اتزان مستمر.

أصناف الكاربوهيدرات :

١– الكاربوهيدرات أحادية السكر (سكريات أحادية) مثل الكلوكوز والفركتوز.

٢– الكاربوهيدرات ثنائية السكر (سكريات ثنائية) مثل السكروز والمالتوز واللاكتوز.

٣– الكاربوهيدرات متعددة السكر (سكريات متعددة) مثل النشا والسليلوز.

س/ علل لسكر الكلوكوز درجة غليان عالية.

بسبب وجود الأواصر الهيدروجينية البينية بين جزيئات الكلوكوز والناتجة عن وجود ذرات الهيدروجين ومجاميع الهيدروكسيل التي تسبب القطبية العالية للجزيء.

س/ علل سكر الكلوكوز شديد الذوبان في الماء.

ج/ لأنه يكون اواصر هيدروجينية مع الماء.

س/ علل صفات الكلوكوز الكيميائية تشبه إلى حد كبير صفات الكحولات والالديهايدات.

ج/ لاحتوائه على عدد كبير من مجاميع (OH) وعلى مجموعة الديهايد واحدة (مجموعة كاربونيل) لذلك يتأكسد بمحلول تولن وبمحلول فهلنك.

أ- النشأ :

هو من الكاربوهيدرات متعددة السكر وتنشأ جزيئتها من ترابط عدد كبير من وحدات الكلوكوز ومن خلال فك الأصرة الثنائية في الكاربونيل وتكوين بوليمر من جزيئات الكلوكوز

س/ كيف تكشف عن النشأ؟

ج/ تم بإضافة قطرات من محلول النشأ المائي إلى محلول اليود في يويد البوتاسيوم فيظهر اللون الأزرق دلالة على أن المادة المضافة هي النشأ.

((البروتينات))

هي مادة غذائية تتكون من الكاربون والهيدروجين والأوكسجين والنتروجين وأحياناً تحتوي على الكبريت والفسفور والمصدر الأساسي له هو الأجسام الحية،

س/ علل البروتينات مواد ذات صفات حامضية – قاعدية أي (مواد امفوتيرية).

ج/ لأن جزيئة البروتين أحد طرفيها عبارة عن مجموعة كاربوكسيلية وهي ذات صفة حامضية والطرف الآخر مجموعة أمين وهي ذات صفة قاعدية

الأحماض الامينية Amino acide :

هي الوحدة الأساسية لبناء البروتين وتمثل بالصيغة العامة

```
        H     O
        |    //
H2N – C – C – OH
        |
        R
```

الأنزيمات : صنف من أصناف البروتينات موجودة في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعدة عضوية للتقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل تتكون داخل جسم الكائن الحي وتتجدد باستمرار لأنها تفقد فاعليتها بمرور الزمن وتتلف بالحرارة

((أنواع الأنزيمات))

١- **الانزيمات الداخلية** : وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التأكسدية.

٢- **الانزيمات الخارجية** : ويكون عملها خارج الخلية وبعد إفرازها من الأنسجة مثل الانزيمات الهاضمة.

الصابون : مركبات عضوية لملح الصوديوم أو البوتاسيوم للحامض الدهني نحصل عليه من عملية الصوبنة بفعل القواعد القوية NaOH أو KOH مع الزيت أو الدهن

س/ ويتوقف عمل الصابون على **نوع القاعدة المستخدمة** و **نوع الزيت أو الدهن**}.

استخدام NaOH في عملية الصوبنة ينتج الصابون الصلب.

استخدام KOH في عملية الصوبنة ينتج الصابون السائل.

علل/ يضاف ملح الطعام لناتج عملية الصوبنة.

لكي تتصلب المادة الناتجة فتتكون على شكل طبقة سميكة ترشح من خلال قطعة قماش لينتج الصابون بعد غسله بالماء البارد لإزالة بقايا الملح.

س/ لماذ لايستخدم الكالسيوم أو المغنيسيوم بديلاً عن الصوديوم أو البوتاسيوم في الصابون؟

ج/ لأن وجود ايونات الكالسيوم أو المغنيسيوم تجعل الصابون لايرغوا في الماء لانه يجعل الماء عسر

أسئلة الفصل

س٨-١ اختر الإجابة الصحيحة مما ياي :

١- أي المواد التالية ليس مصدرها بروتيناً.

أ- جزيء مركب يحتوي على الكاربون والأوكسجين والهيدروجين والكبريت.

ب- جزيء مركب يحتوي على الكاربون والهيدروجين والنتروجين.

جـ- مركب يتفاعل مع الحوامض والقواعد.

ج/ أ، ب ليس مصدرها بروتيناً.

٢- يتكون جزيء السكروز من وحدات صغيرة هي :

أ-كلوكوز. ب-فركتوز. جـ-كلوكوز وفركتوز.

ج/ جـ- كلوكوز وفركتوز.

٣- أي من العناصر الآتية لا يوجد في الحوامض الامينية :

أ- النتروجين. ب- الفسفور. جـ- الأوكسجين. د- الكاربون.

ج/ ب- الفسفور.

٤- أي من البوليمرات التالية تُعد الحوامض الدهنية الوحدة البنائية (المولنمر) لها :

أ- البروتينات. ب- الكاربوهيدرات. جـ- اللبيدات (الدهون).

ج/ جـ- اللبيدات (الدهون).

س٨-٢ علل ما يلي :

أ- يعد سكر الفركتوز من السكريات المختزلة.

ج/ سكر الفركتوز له القابلية على التأكسد بواسطة محلول تولن أو محلول فهلنك.

جـ- يصعب فصل البروتينات بطرق كيميائية بسيطة.

ج/ بسبب تشابه تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية.

س٨-٣ / اشتبه عليك محلولان أحدهما نشأ والآخر كلوكوز فكيف يمكنك التمييز بينهما؟

ج/ عند إضافة محلول النشأ المائي إلى محلول اليود في يوديد البوتاسيوم نلاحظ ظهور اللون الأزرق أما عند إضافة محلول الكلوكوز إلى محلول اليود نلاحظ عدم ظهور اللون الأزرق.

س٨-٤ / أكمل الجدول التالي :

وجه المقارنة	الكلكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
المجموعةالوظيفية المميزةفي الحالة المفتوحة	مجموعة OH ومجموعة O ‖ H – C – (مجموعة الديهايد)	مجموعة OH ، مجموعة كيتون O ‖ – C –
المجموعة الوظيفية المميز في الحالة الحلقية	مجموعة ايثر حلقي |　　| -C – O – C – |　　| ومجموعة OH	مجموعة ايثر حلقي |　　| – C – O – C – |　　| ومجموعة هيدروكسيل OH
الصيغة البنائية المفتوحة	H – C = O | H – C – OH | HO – C – H | H – C – OH | H – C – OH | H – C – OH | H	H | H – C – OH | C = O | HO – C – H | H – C – OH | H – C – OH | H – C – OH | H